



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV PROCESNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PROCESS ENGINEERING

**VYUŽITÍ SPALIN JAKO ZDROJE CO₂ PRO KULTIVACI
ŘAS V BIOREAKTORECH**

USAGE OF FLUE GAS AS A SOURCE OF CO₂ FOR ALGAE CULTIVATION IN BIOREACTORS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Jaroslav Slonek

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Vladimír Brummer, Ph.D.

BRNO 2021

Zadání diplomové práce

Ústav: Ústav procesního inženýrství
Student: **Bc. Jaroslav Slonek**
Studijní program: Strojní inženýrství
Studijní obor: Procesní inženýrství
Vedoucí práce: **Ing. Vladimír Brummer, Ph.D.**
Akademický rok: 2020/21

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma diplomové práce:

Využití spalin jako zdroje CO₂ pro kultivaci řas v bioreaktorech

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Kultivace řas slouží k získání cenných produktů jako samotné biomasy, ale i pro získání škrobů, lipidů nebo dalších bioproduktů, které je možné využít dále v různých odvětvích. V dané diplomové práci je hlavní úsilí zaměřeno na využití CO₂ z odpadního produktu – spalin, čímž jednak snižujeme antropogenní stopu tvorby CO₂ a jeho uvolňování do ovzduší a zároveň využíváme odpadní produkt a dále ho zhodnocujeme. Daná diplomová práce by měla prozkoumat aktuální stav v poznání možností využití spalin jako zdroje CO₂ pro kultivace s využitím řas. Diplomová práce bude vyžadovat teoretické i praktické dovednosti v dané oblasti potřebné pro návrh prototypu zařízení pro testování kultivace řas s využitím spalin jako zdroje CO₂.

Cíle diplomové práce:

- Rešeršní část v potřebném rozsahu pro splnění bodů b) až e) zadání.
- Popis vlastností spalin a jejich využitelnosti pro kultivace řas včetně očekávaného složení spalin vhodných ke kultivaci.
- Základní popis a návrh prototypu bioreaktoru včetně technologické schématu zapojení.
- Návrh a realizace osvětlení prototypu bioreaktoru včetně popisu a schématu zapojení.
- Experimentální měření změny složení kultivačního média vlivem působení složek spalin.
- Zhodnocení získaných poznatků a dat, diskuze a závěr.

Seznam doporučené literatury:

SINGH, Har Mohan, Richa KOTHARI, Rakesh GUPTA a V.V. TYAGI. Bio-fixation of flue gas from thermal power plants with algal biomass: Overview and research perspectives. Journal of Environmental Management. 2019, 245, 519-539. DOI: 10.1016/j.jenvman.2019.01.043. ISSN 03014797.

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2020/21

V Brně, dne

L. S.

prof. Ing. Petr Stehlík, CSc., dr. h. c.
ředitel ústavu

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.
děkan fakulty

ABSTRAKT

Předložená diplomová práce je zaměřena na možnost využívání spalín jako zdroje CO₂ ke kultivaci řas v bioreaktorech.

První část diplomové práce je věnována kvalitativnímu a kvantitativnímu popisu zdrojů spalín jako zdroje CO₂ pro kultivaci řas. V práci jsou shrnuty průmyslová odvětví, která se nejvíce podílejí na produkci emisí CO₂ v globálním měřítku a v České republice. Na základě těchto údajů bylo pak možné určit, které zdroje spalín připadají v úvahu jako levný odpadní zdroj CO₂ pro kultivaci řas s produkcí hodnotné biomasy a dalších bioproduktů. V této části je také rozebráno složení odpadních plynů z jednotlivých zdrojů a očekávaný vývoj jejich produkce v dalších letech. Další část práce je potom věnována vlivu vlastností spalín na kultivaci řas. Je zde popsáno, jaký dopad mají jednotlivé parametry spalín na rychlost růstu buněk, kvalitu a složení biomasy.

V další části diplomové práce je zpracován popis a návrh bioreaktoru. Na obdobném typu bioreaktoru byla prováděna experimentální část diplomové práce. V další části práce je popsán vliv osvětlení na kultivaci řas a návrh regulačního obvodu pro osvětlení bioreaktoru.

V experimentální části práce jsou popsány použité metody zjišťování koncentrací látek, které mohou přecházet ze spalín do kultivačního média pro kultivaci řas a měření měnícího se složení spalín v uzavřeném systému experimentálního bioreaktoru. Jsou zde uvedena zpracovaná data z experimentálních měření, která jsou dále diskutována. V experimentální části práce byla sledována změna složení kultivačního média pro kultivaci řas (bez přítomnosti řas) vlivem aerace spalínami včetně měření změny složení spalín v čase.

Veškeré informace, které byly v rámci této práce získány a shromážděny, jsou následně shrnuty a diskutovány v závěrečné části diplomové práce.

KLÍČOVÁ SLOVA

Řasy, bioreaktor, spaliny, kultivace, CO₂

ABSTRACT

This master`s thesis is focused on possibility of use of flue gas as source of CO₂ for algae cultivation in bioreactors.

The first part of the master`s thesis is devoted to a qualitative and quantitative description of flue gas sources as CO₂ source for algae cultivation. In the thesis industry sectors with the largest share of CO₂ emissions on a global scale and in the Czech republic are summarized. On the basis of these data it was possible to determine cheap sources of CO₂ for algae cultivation producing valuable biomass and other bio-products. The composition of flue gas from these sources was discussed in this section also with given expected outlook within the following years. The next part of the thesis is devoted to the influence of flue gas properties on algae cultivation. The impact of flue gas individual parameters on cell growth rate, quality and composition of biomass is described there.

The description and design of the bioreactor is processed in the next part of the thesis. The experimental part of the thesis was performed on a bioreactor with similar properties. The next part of the thesis describes the effect of light on algae cultivation and the design of a regulation scheme for bioreactor light source.

The experimental part of the thesis describes methods used to determine the concentrations of flue gas substances that could pass from flue gas into cultivation medium for algae cultivation to measure the changing composition of the flue gas in the closed experimental bioreactor system. The processed data from experimental measurements are presented and are discussed. The change in the composition of the culture medium for algae (without the presence of algae) due to flue gas aeration was monitored in the experimental part. It includes also the measurement of the change in the composition of the flue gas in time.

All obtained and collected information are then summarized and discussed in the final part of the master`s thesis.

KEYWORDS

Algae, bioreactor, flue gas, cultivation, CO₂

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

SLONEK, Jaroslav. *Využití spalin jako zdroje CO₂ pro kultivaci řas v bioreaktorech* [online]. Brno, 2021 [cit. 2021-05-02]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/134966>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav procesního inženýrství. Vedoucí práce Vladimír Brummer.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci Využití spalin jako zdroje CO₂ pro kultivaci řas v bioreaktorech vypracoval samostatně pod vedením Ing. Vladimíra Brummera, Ph.D. a uvedl jsem v seznamu literatury všechny použité literární a odborné zdroje.

V Brně dne 20.05.2021

.....
Jaroslav Slonek

PODĚKOVANÍ

Chtěl bych tímto poděkovat vedoucímu diplomové práce Ing. Vladimíru Brummerovi, Ph.D. za jeho ochotu, trpělivost, připomínky a čas, který se mnou strávil. Rád bych také poděkoval Ing. Michaele Procházkové za její pomoc s experimentální částí diplomové práce. Chci poděkovat za podporu a důvěru všem svým blízkým během celého studia.

OBSAH

1	ÚVOD	15
2	DEFINICE A VYMEZENÍ POJMŮ	17
2.1	ŘASY.....	17
2.2	BIOMASA	17
2.3	BIOPRODUKT.....	17
2.4	BIOREAKTOR.....	17
2.5	KULTIVACE.....	17
2.6	EMISE.....	18
2.7	SPALINY	18
3	SPALINY A JEJICH VYUŽITELNOST KE KULTIVACI ŘAS.....	19
3.1	PRODUKCE SPALIN OBSAHUJÍCÍCH CO ₂ PŘI VÝROBĚ ENERGIE	21
3.1.1	<i>Uhelné elektrárny</i>	<i>22</i>
3.1.2	<i>Spalovny odpadů</i>	<i>23</i>
3.2	PRODUKCE SPALIN OBSAHUJÍCÍCH CO ₂ PŘI VÝROBĚ CEMENTU	24
3.3	PRODUKCE SPALIN OBSAHUJÍCÍCH CO ₂ PŘI VÝROBĚ OCELI	26
3.4	VLIV VLASTNOSTÍ SPALIN NA KULTIVACI ŘAS.....	27
3.4.1	<i>Teplota.....</i>	<i>27</i>
3.4.2	<i>Oxid uhličitý</i>	<i>29</i>
3.4.3	<i>pH.....</i>	<i>31</i>
3.4.4	<i>Oxidy dusíku</i>	<i>32</i>
3.4.5	<i>Oxidy síry</i>	<i>33</i>
3.4.6	<i>Další složky odpadních plynů</i>	<i>34</i>
4	NÁVRH PROTOTYPU BIOREKATORU.....	38
4.1	SCHÉMATICKÉ ZNÁZORNĚNÍ ZAŘÍZENÍ	40
4.2	OSVĚTLENÍ BIOREAKTORU	40
5	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	45
5.1	ANALÝZA DUSIČNANŮ V KULTIVAČNÍM MÉDIU	48
5.1.1	<i>Kalibrace</i>	<i>48</i>
5.1.2	<i>Měření dusičnanů ve vzorcích</i>	<i>50</i>
5.2	ANALÝZA DUSITANŮ V KULTIVAČNÍM MÉDIU	51
5.2.1	<i>Kalibrace</i>	<i>52</i>
5.2.2	<i>Měření dusitanů ve vzorcích.....</i>	<i>53</i>
5.3	ANALÝZA SÍRANŮ V KULTIVAČNÍM MÉDIU	54
5.3.1	<i>Kalibrace</i>	<i>54</i>
5.3.2	<i>Měření síranů ve vzorcích</i>	<i>56</i>
5.4	ANALÝZA SIŘIČITANŮ V KULTIVAČNÍM MÉDIU	58
5.4.1	<i>Kalibrace</i>	<i>58</i>
5.4.2	<i>Měření siřičitanů ve vzorcích</i>	<i>60</i>
5.5	ANALÝZA UHLIČITANŮ V KULTIVAČNÍM MÉDIU	61
5.5.1	<i>Kalibrace</i>	<i>61</i>
5.5.2	<i>Měření uhličitánů ve vzorcích</i>	<i>62</i>

6	ZHODNOCENÍ ZÍSKANÝCH VÝSLEDKŮ.....	65
7	ZÁVĚR	70
8	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	72
9	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	78
10	SEZNAM OBRÁZKŮ	80
11	SEZNAM TABULEK.....	81

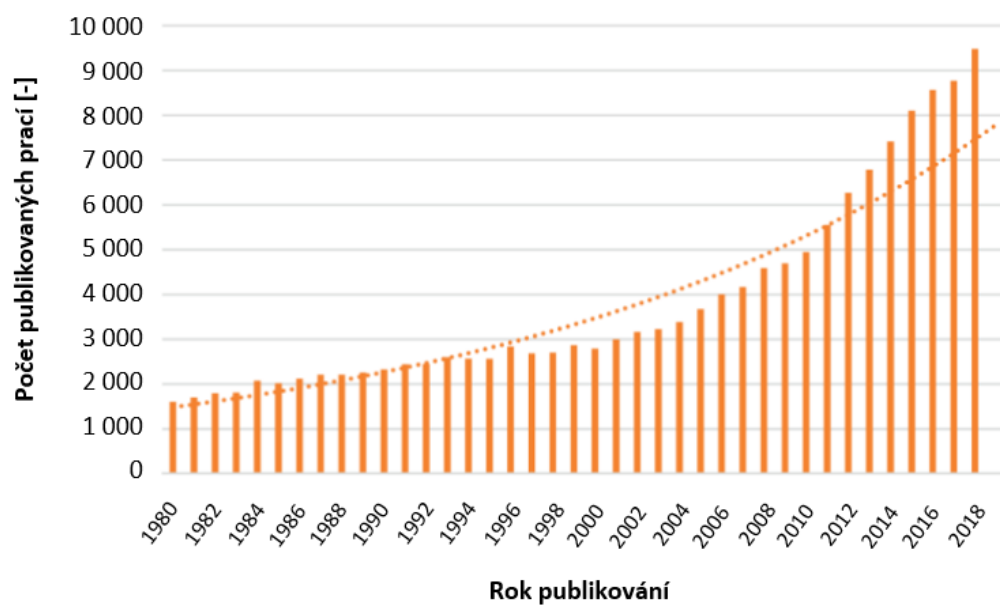
1 ÚVOD

S růstem populace a technologický rozvojem lidstvo urychluje spotřebu přírodních zdrojů a zvyšuje zátěž přírodních ekosystémů. Každým rokem kumulativně vzrůstá negativní antropogenní vliv na planetu. Zvyšuje se produkce skleníkových plynů, vzrůstá potřeba produkce energie, čerpání nerostného bohatství, množství vyprodukovaných potravin a léků. Následkem je vzrůstající koncentrace skleníkových plynů v atmosféře a znečišťování vodních zdrojů, rostoucí teploty, netypické výkyvy počasí nebo nedostatek potravin. Snaha nahrazovat neobnovitelné zdroje energie obnovitelnými se ukazuje čím dál potřebnější. Neobnovitelné zdroje energie jsou v mnohých případech čerpány neudržitelným způsobem. V současnosti a v dalších letech je proto výzvou docílit udržitelného způsobu rozvoje civilizace a zajistit perspektivní budoucnost i pro následující generace [1],[2].

Řasy jsou jedním z možných způsobů, jak je možné se těmto výzvám postavit a přispět k řešení zmíněných problémů. Buňky řas jsou jako extrémně variabilním přírodním zdrojem, který nebyl do dnešní doby plně využíván. Kultivací řas vznikne biomasa, kterou je možné využít v široké škále aplikací. Lze ji využít přímo jako palivo a jejím spalováním získávat energii, využít ji jako hnojivo nebo krmivo pro zvířata. Krmiva mají však legislativně stanovené limity pro povolené koncentrace těžkých kovů. Řasy jsou totiž schopny vázat řádově i desítky miligramů těžkých kovů na gram biomasy, ale legislativně jsou tyto limity řádově v miligramech na kilo biomasy (např. pro Cd to je 1 mg/kg biomasy). Jejím zpracováním je možné získat řadu dalších produktů, jako jsou bílkoviny, lipidy, sacharidy, vitamíny nebo pigmenty. Na kultivaci řas lze navázat produkcí biopaliv třetí generace. Zpracováním biomasy je možné získat např. bionaftu nebo bioetanol. Řasy lze využít i k výrobě biopolymerů. Řada jimi produkovaných látek má rozsáhlé možnosti využití v kosmetice, zemědělství nebo medicíně [1], [3], [4].

Druhá rozmanitost řas umožňuje jejich využití v kombinaci s dalšími výrobními procesy. Každý druh má odlišné požadavky na životní podmínky a je tak možné vybrat nejvhodnější druh pro konkrétní proces a v závislosti na preferencích kultivace. Jsou schopny efektivně odstraňovat velké množství látek z odpadních produktů, které jsou důsledkem lidské činnosti. Lze zmínit například plynné polutanty (např. CO_2 , NO_x , SO_x), těžké kovy, jako je As, Cd, Pb nebo Co nebo i další látky (fosforečnany, sodík, hořčík nebo vápník). Z těžkých kovů představuje největší problém rtuť. Některé druhy řas jsou však schopny si poradit i s tímto kovem. Vhodnou kultivací řas tak dojde k zachytu těchto nežádoucích složek, které by negativně ovlivňovali životní prostředí a současně také k přeměně odpadních produktů v hodnotnou surovinu a produkci biomasy. Odpadní produkty se tak mohou stát levným zdrojem živin ke kultivaci řas a látky v odpadních plynech budou využity k výrobě dalších produktů. Využitím odpadních produktů dojde ke snížení dopadů lidské činnosti na životní prostředí a získá se tak trvale udržitelný způsob s jejich nakládáním [2].

V posledních letech se díky těmto vlastnostem a možným využitím dostávají řasy do centra pozornosti a jsou předmětem mnoha výzkumných prací. Ty mají za cíl využít potenciál, který se v řasách skrývá. Nejvíce se výzkumné činnosti související s řasami zaměřují evropské země, které publikují téměř 40 % všech celosvětově publikovaných výzkumných prací. Na obr. 1 je znázorněno, jak vzrůstá intenzita výzkumu v této oblasti za několik posledních desetiletí [5].



Obr. 1 Vývoj počtu publikovaných prací v oblasti rasových biotechnologií od 80. let [5]

2 DEFINICE A VYMEZENÍ POJMŮ

2.1 Řasy

Jedná se o heterogenní skupinu organismů, které mohou být jednobuněčné i mnohobuněčné. Jsou to organismy eukaryotické, které jsou schopny fotosyntézy. Tato skupina organismů nemá jednotné taxonomické rozdělení. Jedno z možných taxonomických rozdělení bylo uvedeno v bakalářské práci [1], na kterou tato práce plynule navazuje. Řasy jsou rozšířeny ve všech typech sladkých i slaných vod. Vyskytují se v suchozemském prostředí v extrémních podmínkách (např. na ledu). Představují důležitou součást fytoplanktonu, perifytonu a fytobentosu [6].

2.2 Biomasa

Biomasou se rozumí organická hmota. Organickou hmotou jsou potom těla všech organismů (např. živočichů, hub nebo bakterií). Lze ji považovat za akumulovanou sluneční energii. Dělí se na fytomasu, energetickou biomasu, dendromasu, biopaliva, biologicky rozložitelný odpad a odpadní biomasu [7].

Dle vyhlášky č. 415/2012 Sb. je biomasou produkt, který je tvořen rostlinným materiálem z lesnictví nebo zemědělství a je možné ho využít jako palivo pro získání energetického obsahu. Dále jsou jako biomasa definovány následující pojmy:

1. Rostlinný odpad ze zemědělství nebo lesnictví
2. Rostlinný odpad z potravinářského průmyslu, pokud je využito vyrobené teplo
3. Rostlinný odpad z výroby čerstvé vlákniny a z výroby papíru z buničiny, pokud se spaluje v místě výroby a vzniklé teplo je využito
4. Korkový odpad
5. Dřevěný odpad s výjimkou toho odpadu, který může obsahovat halogenové organické sloučeniny nebo těžké kovy kvůli ošetření látkami na ochranu dřeva nebo nátěrovými hmotami, zahrnující především odpady ze stavebnictví a z demolice [8]

2.3 Bioprodukt

Bioproduktem je dle zákona č. 242/2000 Sb. surovina, která je rostlinného nebo živočišného původu a byla získána ekologickým zemědělstvím podle nařízení Rady Evropské unie č. 834/2007. Dalšími bioprodukty označuje zmíněný zákon ekologické krmivo (dle zákona č. 91/1996 Sb.) nebo ekologický rozmnožovací materiál (dle zákona č. 219/2003 Sb.) [9].

2.4 Bioreaktor

Jedná se o zařízení, které slouží ke kultivaci virů, mikroorganismů nebo rostlinných či živočišných buněk. V důsledku působení enzymů v něm probíhají biochemické procesy (např. fermentace nebo buněčné dělení). Synonymem pojmu bioreaktor je označení fermentor. Nacházejí využití například ve farmaceutickém a biotechnologickém průmyslu nebo při čištění odpadních vod biologickou cestou [10], [11].

2.5 Kultivace

Kultivace je proces, při kterém dochází po inokulaci (očkování) k cílenému růstu a množení mikroorganismů v řízeném prostředí a v definovaných podmínkách (např. teplota, pH, koncentrace rozpuštěného kyslíku, obsah výživných látek apod.) [6], [12].

2.6 Emise

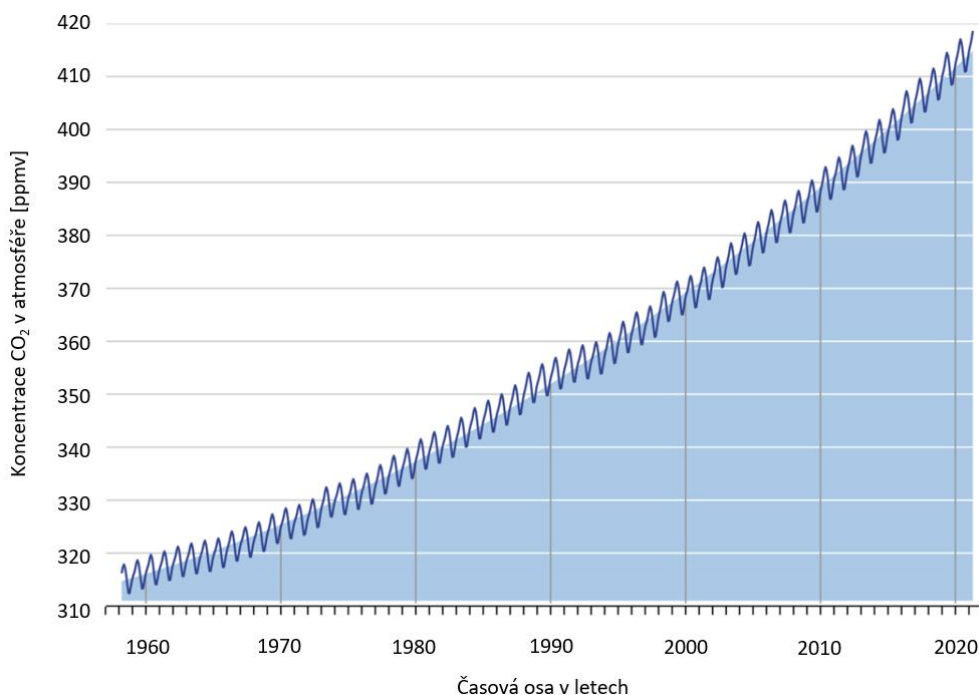
Dle směrnice Evropského parlamentu a rady 2010/75/EU se rozumí emisemi přímé nebo nepřímé uvolňování látek, vibrací, tepla nebo hluku z bodových či difúzních zdrojů v zařízení do ovzduší, vody nebo půdy. S emisemi se pojí jejich mezní hodnoty, které nesmí být v průběhu jednoho nebo více časových úseků překročeny [13].

2.7 Spaliny

Spalinami se rozumí tuhé a plynné zplodiny vzniklé hořením paliv. K tuhým spalinám se řadí struska, popílek, škvára a saze. Jako plynné spaliny se označují kouřové plyny, vznikající v topeništích, pecích nebo spalovacích komorách. V experimentální části diplomové práce se pracuje s plynnými spalinami, které jsou využity jako aerační plyn v bioreaktoru. Vzhledem ke koncentraci CO_2 , která je vyšší než v běžných atmosférických podmínkách ve vzduchu, se o spalinách uvažuje jako o možném a levném zdroji CO_2 pro kultivaci řas [6].

3 SPALINY A JEJICH VYUŽITELNOST KE KULTIVACI ŘAS

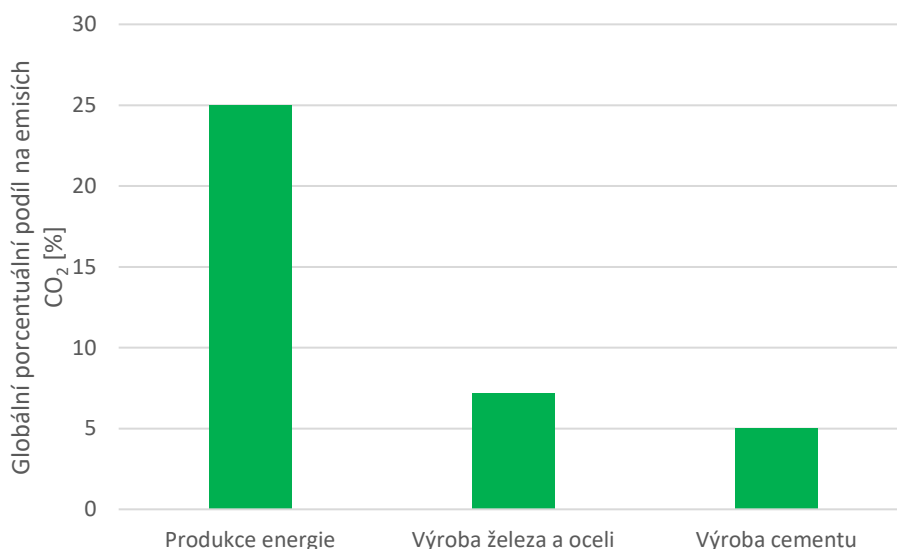
Z průmyslových komplexů a tepelných elektráren plyne v důsledku lidské činnosti do atmosféry velké množství odpadních plynů, které ovlivňuje a mění naše životní prostředí. Lidstvo se snaží o snížení emisí těchto plynů a zabývá se možnostmi, které by minimalizovaly rozsah globálních změn. V roce 2019 byla průměrná koncentrace CO_2 v atmosféře 414,7 ppmv. V květnu 2020 koncentrace dosáhla historického maxima 417 ppmv. Vývoj koncentrace CO_2 v atmosféře od 50. let minulého století je na obr. 2, kde je zobrazena Keelingova křivka [14], [15].



Obr. 2 Vývoj koncentrace CO_2 v atmosféře od poloviny 20. století [16]

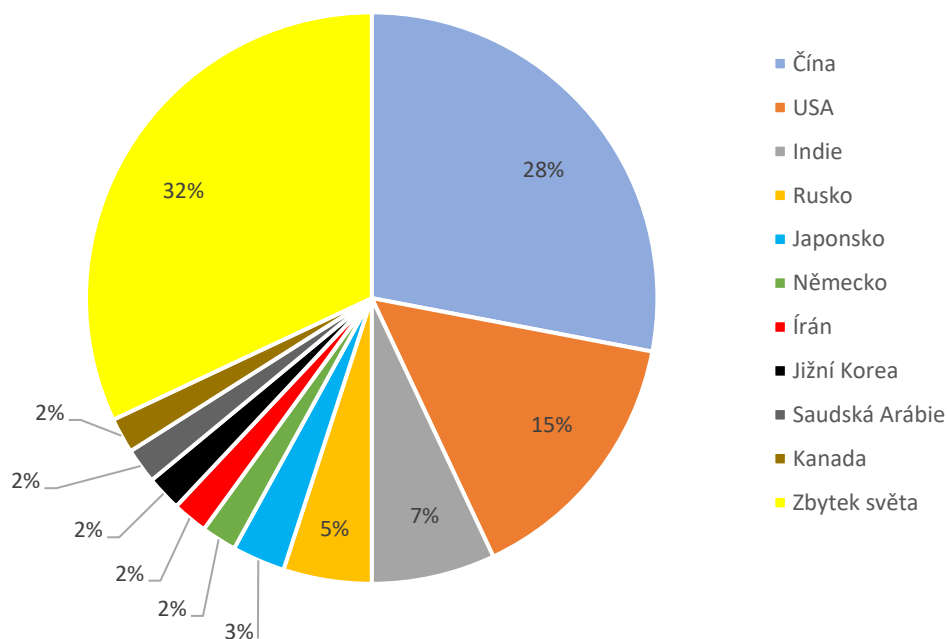
Za posledních deset let koncentrace CO_2 v atmosféře roste průměrně o 2 ppmv za rok. Oproti roku 1750, kdy byla koncentrace CO_2 280 ppmv, se tak jedná o značný nárůst během krátkého časového období [14]. Řasy jsou schopny vázat oxid uhličitý z atmosféry, odpadních plynů nebo rozpustných uhličitánů a jsou z hlediska využitelnosti vhodné jako alternativa k již existujícím technologiím k zachycování tohoto plynu. Je proto vhodné uvažovat o využití této jejich schopnosti ke snížení emisí tohoto plynu. Využitím spalin jako zdroje CO_2 pro kultivaci řas by se snížil nejen dopad lidské činnosti na životní prostředí, ale zároveň by také došlo ke snížení ceny produkované biomasy, protože by tím odpadly náklady na nákup CO_2 k aeraci. Došlo by rovněž ke zvýšení produkce biomasy, která plyne z vyšší koncentrace CO_2 v odpadních plynech než koncentrace CO_2 v atmosférických podmínkách [17], [18], [19].

Hlavními producenty CO_2 jsou průmyslové podniky vyrábějící cement, železo a ocel, dále spalující zemní plyn a další fosilní paliva pro výrobu elektrické energie a tepla. Na obr. 3 jsou seřazeny zmíněné segmenty dle produkce CO_2 v globálním měřítku [2].



Obr. 3 Hlavní zdroje emisí CO₂ v globálním měřítku [2]

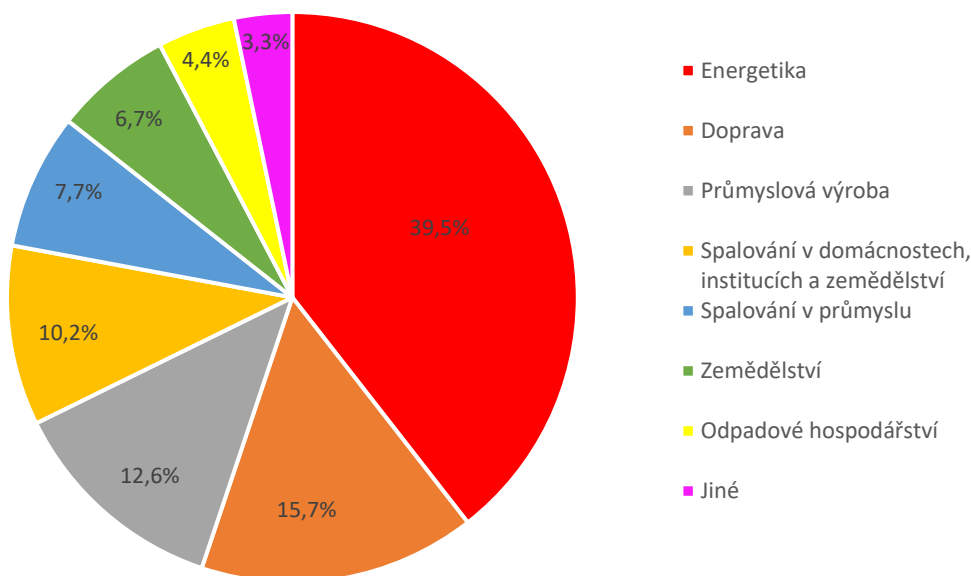
Ze států mají největší podíl na emisích CO₂ podle údajů z roku 2018 následující: Čína (28 %), USA (15 %) a Indie (7 %). Výčet dalších významných producentů CO₂ je na obr. 4 [2].



Obr. 4 Výčet významných světových producentů CO₂ k roku 2018 [2]

Zdroje celkových emisí v České republice dle odvětví jsou znázorněny na obr. 5. V porovnání s ČR má největší podíl na emisích CO₂ v globálním měřítku energetika (49 %), sektor dopravy (přes 20 %) a výrobní průmysl a stavebnictví (20 %). V roce 2018 činily globální emise CO₂ přes 36 Gt. Objem emisí metanu je roven přibližně 25 % (přes 8 Gt v roce 2014) emisí CO₂ a emise N₂O jsou okolo 8 % (3 Gt v roce 2014) emisí CO₂. Česká republika vyprodukovala v roce 2018 101,01 Mt CO₂ a v případě celkových emisí se jedná o 129,39 Mt ekvivalentu CO₂. V porovnání s rokem 1990 došlo k poklesu emisí o 35 %.

Česká republika produkuje méně než 0,5 % globálních emisí CO₂. V přepočtu na jednoho občana ČR činí emise ekvivalentu CO₂ 12,4 t/obyvatele. Pro srovnání lze uvést, že pro Německo je tato hodnota 11,4 t/obyvatele a například pro Švédsko 5,6 t [15], [20], [21].



Obr. 5 Rozdělení zdrojů emisí v ČR v CO_{2eq} [15]

3.1 Produkce spalin obsahujících CO₂ při výrobě energie

S rozvojem společnosti roste také energetická náročnost a k uspokojení poptávky po energiích je potřeba neustále navyšovat její produkci. Důležitými zařízeními, které zajišťují dodávky energie, jsou tepelné elektrárny. Jako hlavní zdroje paliva v těchto zařízeních slouží uhlí a zemní plyn. Vlivem spalování těchto paliv se do atmosféry uvolňují odpadní plyny, které obsahují kromě vysokého podílu CO₂ také CO, oxidy dusíku, síry, těžké kovy, saze nebo popílek. Množství jednotlivých složek v odpadních plynech závisí na tom, jaké uhlí je pro spalování v tepelné elektrárně využito. Celosvětově tepelné elektrárny, které jako palivo používají uhlí, vyrábějí více než dvě pětiny elektrické energie [17]. Emitují přes 40 % CO₂, který vzniká jako důsledek energetického průmyslu. V ČR patří mezi největší emitenty skleníkových plynů např. Elektrárna Počerady a Elektrárna Tušimice. Dohromady tyto dvě uhelné elektrárny vyprodukovaly v roce 2020 téměř 8,3 milionu tun CO₂ [22]. K produkci 1 kWh dojde při spalování uhlí k uvolnění přibližně 1 kg CO₂. Efektivita zařízení, která jsou běžně v provozu, se pohybuje okolo 27 %. Využitím zemního plynu je uvolněné množství CO₂ téměř poloviční. Hlavními částmi tepelné elektrárny, která využívá jako palivo uhlí, je kotel, generátor a zařízení pro manipulaci s palivem (uhlím) [15], [23].

Kromě zmíněných elektráren, které využívají jako palivo uhlí nebo zemní plyn, existuje celá řada dalších. Jsou to například tepelné elektrárny, které využívají jako palivo biomasu nebo spalovny odpadů [17].

V závislosti na typu paliva, které je k produkci elektrické energie využíváno, jsou stanoveny zákonem emisní limity. V České republice je platná vyhláška č. 415/2012 Sb. V tabulce níže jsou uvedeny limity emisí pro některé typy paliv pro spalovací stacionární zdroje, které byly uvedeny do provozu od roku 2014. Blíže jsou tyto limity specifikovány v příloze č. 2 v části 1 příslušné vyhlášky [8].

Tab. 1 Emisní limity dle vyhlášky č. 415/2012 Sb. [8]

Druh použitého paliva	Specifické emisní limity [mg.m ⁻³]											
	50 - 100 MW				> 100 – 300 MW				> 300 MW			
	SO ₂	NO _x	TZL	CO	SO ₂	NO _x	TZL	CO	SO ₂	NO _x	TZL	CO
Pevné palivo	400	300	20	250	200	200	20	250	150	150	10	250
Biomasa	200	250	20	250	200	200	20	250	150	150	20	250
Zemní plyn	35	50	5	100	35	50	5	100	35	50	5	100
Vysokopevní plyn	200	100	10	100	200	100	10	100	200	100	10	100

3.1.1 Uhelné elektrárny

Jak již bylo zmíněno výše, elektrárny s uhelným palivem produkují více než dvě pětiny celosvětových emisí CO₂. V roce 2015 bylo za využití uhlí vyrobeno 9 540 TWh elektrické energie. Podíl uhlí na výrobě elektřiny aktuálně celosvětově činí 38 %. Postupně ale tento podíl klesá a dle dat Mezinárodní energetické agentury (IAE) bude podíl uhelných elektráren na celosvětově vyprodukované elektrické energii v roce 2040 22 %. Největším producentem elektřiny z uhelného paliva je Čína, která tímto způsobem v roce 2015 vyrobila 4 109 TWh. Dalším velkým producentem elektřiny z uhelného paliva jsou USA (1 471 TWh), Indie (1 042 TWh) a Japonsko (343 TWh) [24], [25], [26].

Účinnost uhelných elektráren se obvykle pohybuje okolo 44 %, ale lze dosáhnout účinnosti až 55 %. Mezi nejběžnější způsob spalování uhlí patří jeho využití v podobě prášku, kdy je díky tomuto způsobu dosaženo efektivnějšího využití paliva. Koncentrace CO₂ ve spalinách činí zhruba 11 %. Dalším známým způsobem je využití kombinovaného cyklu s integrovaným zplynováním. Koncentrace CO₂ v těchto provozech bývá okolo 7 % [24].

Dle dat Mezinárodní energetické agentury za rok 2019 jsou největšími exportéry uhlí Indonésie, Austrálie a Rusko. Státy EU jsou dle dat IEA na devátém místě s exportem 8 Mt uhlí. Největšími dovozci uhlí jsou potom dle dat IAE Čína, Indie a Japonsko. Státy EU se řadí na čtvrtou pozici s dovozem 134 Mt [25].

Množství emisí CO₂ se liší podle spalovaného druhu uhlí. Při spalování hnědého uhlí dojde k uvolnění 0,408 kg CO₂ na 1 kWh elektrické energie. Pokud je ale využito černé uhlí, je množství uvolněného CO₂ nižší. Dojde k uvolnění 0,333 kg CO₂. Pokud je zahrnuta i doprava a těžba, je toto množství vyšší (1,183 kg CO₂ z hnědého uhlí, 1,142 kg CO₂ z černého uhlí). Černé uhlí (výhřevnost má 21 až 31 MJ/kg) má oproti hnědému uhlí (výhřevnost 10 až 19 MJ/kg) větší energetický potenciál [21], [27], [28].

Při současné globální spotřebě uhlí jsou zásoby dostatečné nejméně na dalších 100 let. Téměř 80 % světových zásob drží státy v tab. 2 [24].

Tab. 2 Státy s největšími zásobami uhlí [24]

Stát	Procentuální zastoupení světových zásob uhlí [%]
USA	22
Čína	21
Rusko	14
Austrálie	12
Indie	8

3.1.2 Spalovny odpadů

V České republice bylo v roce 2019 vyprodukováno 37,4 milionu tun odpadů. Z tohoto množství odpadů bylo téměř 90 % využito (buď energeticky nebo materiálově) a zbytek odpadů skončil na skládkách. Komunální odpady představovaly v roce 2019 množství 5,9 milionu tun. Pro srovnání produkce v celé EU činí ročně okolo 2,5 miliard tun. Z vyprodukovaných komunálních odpadů v ČR bylo 41 % využito materiálově a pro zařízení ZEVO v České republice bylo využito 12 % těchto odpadů. To znamená, že energeticky využito bylo přes 0,7 milionu tun odpadů. Spalováním jedné tuny odpadů vzniká 0,7 až 1,7 t CO₂. V roce 2017 bylo v EU spalováním zpracováno okolo 70 milionů tun komunálního odpadu. Na skládkách skončilo v ČR v roce 2019 46 % komunálních odpadů. Toto množství v čase postupně klesá. V roce 2009 skončilo na skládkách 64 % vyprodukovaných komunálních odpadů. Dle zákona č. 541/2020 Sb., o odpadech by se mělo do roku 2035 využívat až 25 % produkovaných komunálních odpadů k energetickým účelům, 65 % opětovně využít nebo recyklovat a na skládkách by mělo končit maximálně 10 % těchto odpadů [29], [30].

Pro energetické využití odpadu v České republice platí emisní limity dle vyhlášky č. 415/2012 Sb., které jsou v tab. 3. Emisní limity pro látky, které jsou zjišťovány zejména jednorázovými měřeními jsou v tab. 4 [8].

Tab. 3 Emisní limity pro kontinuálně zjišťované látky ve spalovnách odpadů [8]

Polutanty	Denní průměr [mg.m ⁻³]	Půlhodinový průměr [mg.m ⁻³]		Desetiminutový průměr [mg.m ⁻³]
		97 %	100 %	95 %
NO _x	200 (400*)	200	400	-
SO ₂	50	50	200	-
CO	50	-	100**	150**
HCl	10	10	60	-
TZL	10	10	30	-
TOC	10	10	20	-
HF	1	2	4	-

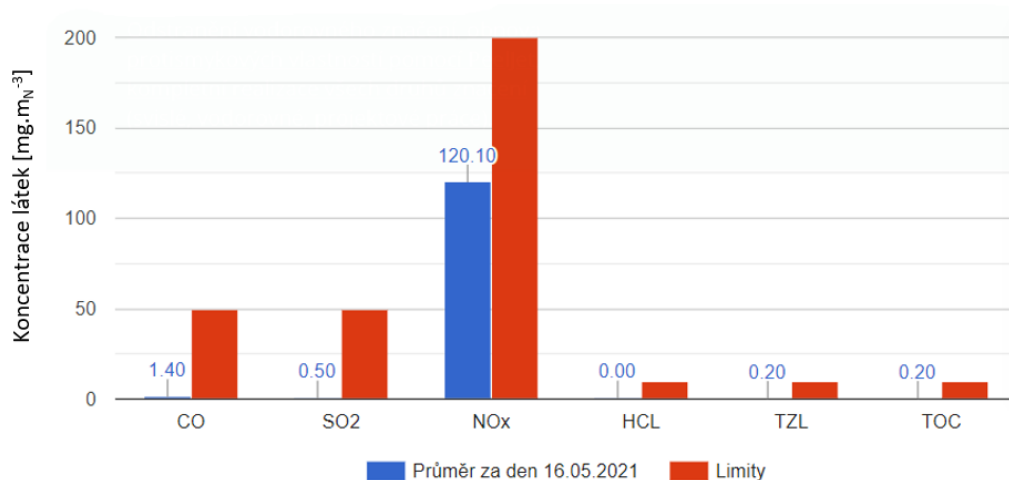
* stac. Zdroje o jmenovité kapacitě pod 6 t.h⁻¹ povolené před 28. prosincem 2002 a v provozu od 28. prosince 2003. Nemusí plnit půlhodinové intervaly koncentrací NO_x.

** pro spalovny odpadu s fluidním ložem lze stanovit výjimku z emisních limitů CO, ale v povolení je třeba stanovit emisní limit jako nejvyšší průměrnou hodinovou hodnotu 100 mg.m⁻³.

Tab. 4 Emisní limity jednorázově zjišťovaných látek pro spalovny odpadu [8]

Polutanty	Emisní limit
Cd+Tl a sloučeniny těchto prvků	0,05 mg.m ⁻³
Hg a její sloučeniny	0,05 mg.m ⁻³
Sb+As+Pb+Cr+Co+Cu+Mn+Ni+V a sloučeniny těchto prvků	0,5 mg.m ⁻³
PCDD/F	0,1·10 ⁻³ mg TEQ.m ⁻³

Emisní limity představují maximální přípustné koncentrace látek, které mohou z daného procesu vzniknout. Reálně však můžou být hodnoty emisí nižší. Na obr. 6 jsou zobrazeny emise z pražského ZEVO zařízení [31].



Obr. 6 Emise z pražského ZEVO zařízení v porovnání s emisními limity [31]

3.2 Produkce spalin obsahujících CO₂ při výrobě cementu

Cement je významným stavebním materiálem. Využívá se jako pojivo při přípravě malty a betonu. Je jednou z hlavních složek betonu a jeho roční produkce se odhaduje na 1 tunu na člověka za rok. Segment výroby cementu je jedním z hlavních producentů skleníkových plynů. V globálním měřítku způsobuje přibližně 5 % celosvětových emisí CO₂ s tím, že tento podíl dále poroste spolu s rostoucí výrobou cementu. Množství CO₂, které při tomto procesu vzniká, je možné ovlivnit spalovaným palivem. Vliv paliva na emise CO₂ je shrnut v tab. 5. Přibližně polovina emisí CO₂ je způsobena spalováním paliva. Zbytek je způsoben rozkladem vápence za působení tepla na CaO a CO₂. Koncentrace oxidu uhličitého v odpadním plynu cementáren se pohybuje v rozmezí 14 a 33 hm. % [32], [33].

Tab. 5 Emise CO₂ v závislosti na využitém typu paliva [32]

Palivo	Emise CO ₂ [g/MJ]
Uhlí	96,0
Pneumatiky	85,0
Plasty	75,0
Zemní plyn	54,2

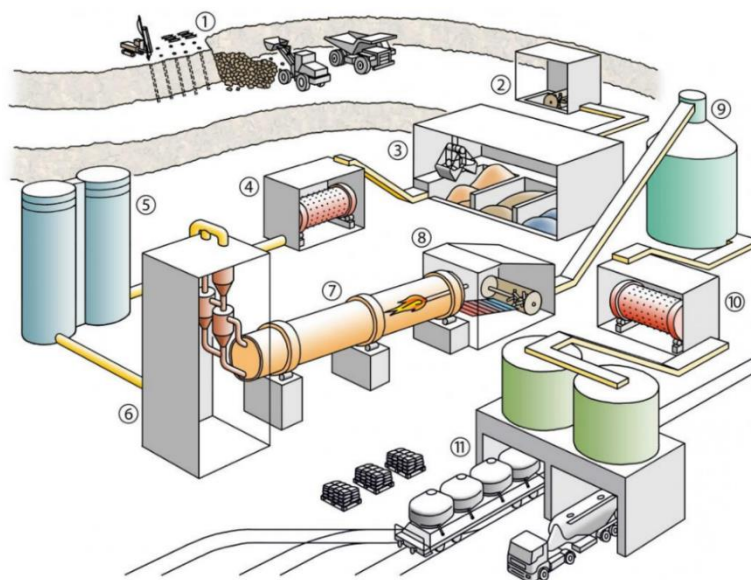
Kromě CO₂ vznikají při výrobě cementu také další sloučeniny uhlíku, dusíku, síry a další látky jako je například amoniak nebo chlór. V tab. 6 jsou některé tyto látky uvedeny společně

s jejich množstvím, které připadá na kilogram vyrobeného cementu. Hlavními producenty cementu jsou Čína (55 %), Indie (8 %) a USA (2 %). Ve světě se vyrobily za rok 2018 4 miliardy tun cementu. V ČR vzniklo produkcí cementu za rok 2018 3,8 mil. t CO₂. Co se týče cementáren v ČR, lze zmínit např. závod Mokrý (Českomoravský cement) nebo Cement Hranice. Za rok 2015 bylo celosvětově produkcí cementu vytvořeno 2,8 miliard tun CO₂. Dle očekávání má poptávka i produkce cementu ve světě dále růst. Oproti aktuálnímu množství vzroste množství vyráběného cementu do roku 2050 o více než 20 %. Dále tak porostou i emise produkované jeho výrobou [15], [32].

Tab. 6 Znečišťující látky uvolněné do atmosféry při výrobě cementu [32]

Polutant	Množství [mg/kg vyrobeného cementu]
CO ₂	0,69·10 ⁶
NO _x	1200
SO _x	820
Amoniak	720
Chlór	2,9
Olovo	0,220
Chrom	0,064
Arsen	0,032
Kobalt	0,014

Samotná výroba cementu se skládá z několika dílčích kroků. Celý proces výroby je vyobrazen na obr. 7. Spaliny, které opouštějí rotační pec, mají teplotu přes 1 000 °C. Tyto spaliny jsou ještě využity k předehřevu a na konci procesu jejich teplota klesne na 90 °C až 150 °C [34].



Obr. 7 Proces výroby cementu¹ [35]

¹ (1) Těžba surovin, (2) Drcení, (3) Skladování, (4) Mletí na surovinovou moučku, (5) Homogenizace moučky a skladování, (6) Předehřev moučky ve výměníku tepla, (7) Výpal v rotační peci, (8) Chlazení a drcení slínku, (9) Skladování slínku, (10) Mletí na cement, (11) Skladování a expedice konečného produktu

Emise cementáren se řídí platnou legislativou, jejíž cílem je minimalizace znečištění ovzduší. Pro výrobu cementu platí Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2010/75/EU o průmyslových emisích pro výrobu cementu, vápna a oxidu hořečnatého [13]. S ohledem k této směrnici vznikl v roce 2013 dokument, kterým se stanovili na základě nejlepších dostupných technik (BAT) úrovně emisí. Platí pro výroby cementu s kapacitou od 500 tun za den při využití rotačních pecí a od 50 tun za den při využití jiných pecí. Na základě tohoto dokumentu jsou úrovně emisí v tomto odvětví shrnuty v tab. 7. Limity jsou vztaženy ke standardním podmínkám, tzn. teplota 273 K, tlak 101,3 kPa, 10 % obj. kyslíku a suchý vzduch. Pro výrobu cementu je možné využít kromě fosilních paliv také další druhy paliv a je proto možné tímto způsobem docílit šetření zdrojů [36].

Tab. 7 Úrovně emisí při výrobě cementu spojené s dostupnými nejlepšími technikami [36]

Látka	Hodnota emisí	Jednotka
CO	< 50-1000	mg/m _N ³
NO _x	< 200-800	mg/m _N ³
SO _x	< 50-400	mg/m _N ³
NH ₃	< 30-50	mg/m _N ³
TOC	< 30	mg/m _N ³
Prach (TZL)	< 10-20	mg/m _N ³
HCl	< 10	mg/m _N ³
HF	< 1	mg/m _N ³
Σ (As, Sb, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V)	< 0,5	mg/m _N ³
PCDD/F	< 0,05-0,1	ng/m _N ³
Hg	< 0,05	mg/m _N ³
Σ (Cd, Tl)	< 0,05	mg/m _N ³

3.3 Produkce spalin obsahujících CO₂ při výrobě oceli

Produkce oceli ve světě neustále stoupá. Největší producenti oceli jsou země Asie a Oceánie a naopak nejvyšší množství oceli využívá Afrika, Severní Amerika a Blízký východ. Největším producentem oceli je Čína, která v roce 2015 vyrobila téměř 804 miliónů tun, kdy se celosvětová produkce pohybovala okolo 1 500 mil. tun oceli. Například Německo ve stejném roce vyprodukovalo 43 mil. tun oceli, Francie 15 mil. t [32]. V ČR produkce oceli za rok 2019 činila 4,6 mil. t a meziročně produkce zaznamenala pokles o 8 %. Z producentů v ČR lze jmenovat např. Třinecké železářny. Obecně ve světě produkce oceli narůstá, ale země Evropské unie naopak produkci utlumují. V EU se za rok 2019 vyprodukovalo 158 mil. t oceli a meziročně došlo k poklesu produkce o 5 %. Oproti roku 2015 ale Čína navýšila produkci oceli na 996 mil. t v roce 2019, kdy celosvětová produkce ve srovnání s rokem 2015 dosáhla hodnoty 1 870 mil. t [15], [37].

Během výroby oceli je uvolňováno do atmosféry velké množství CO₂. Při výrobě jedné tuny oceli činí emise oxidu uhličitého přibližně 997 kg. Množství uvolněného CO₂ závisí na použité technologii výroby. Kromě emisí jsou uvolňovány také další látky. Jejich množství je patrné z tab. 8 [32].

Tab. 8 Množství polutantů z výroby oceli [32]

Polutant	Množství [kg/t oceli]
CO ₂	996,9
CH ₄	2187,4
CO	30,3
SO ₂	0,3
N ₂ O	3,7
NO _x	1,2
Prachové částice	2,4

Z emisí skleníkových plynů v ocelářském průmyslu je 88 % z nich zapříčiněno výrobou koksu, aglomerátu, surové oceli a oceli v obloukových pecích. Zbylých 12 % emisí potom vzniká během sekundárního zpracování oceli (např. válcování za tepla). Výrobou oceli vzniká CO₂ při redukcí uhlíku v surovém železe. V elektrických obloukových pecích vzniká CO₂ při oxidaci uhlíkových elektrod a ocelového šrotu. Integrované hutě vykazují na 1 t vyrobené oceli 1,8 až 2,5 t emisí CO₂. U technologie elektrických obloukových pecí jsou emise CO₂ mezi 0,6 a 0,9 t CO₂ [37].

Výroba oceli začíná výrobou surového železa. K tomuto účelu slouží tzv. kovonosné suroviny, jako jsou bezvodé oxidy, hydratované oxidy nebo uhličitany. Surové železo se vyrábí ve vysokých pecích. Ta má ve své vnitřní části šamotovou vyzdívku. Jako palivo slouží metalurgický koks a struskotvornou přísadou bývá vápenec nebo dolomit. Téměř tři čtvrtiny oceli se dnes vyrábí pomocí kyslíkových konvertorů [37], [38].

Produkce surového železa probíhá za kontinuálního dávkování kovonosných surovin, paliva a struskotvorných složek. Do pece vhání vzduch o teplotě 1 000 až 1 300 °C. V místě, kde dochází ke vhánění vzduchu, vzniká redukční plyn o teplotě 1 800 až 2 100 °C. Surové železo se postupně kumuluje ve spodní části pece (v nístěji) a nad železem se tvoří vrstva strusky. Na rozdíl od ostatních částí pece je nístěj vyzděna pomocí uhlíkových materiálů [38].

Pro produkci oceli platí v ČR emisní limity dle platné vyhlášky č. 415/2012 Sb. Pro přípravu vsázky platí emisní limit 50 mg.m⁻³ TZL. Pro spékací pásy aglomerace platí limity dle tab. 9 [8].

Tab. 9 Emisní limity pro spékací pásy aglomerace [8]

Emisní limity [mg.m ⁻³]			
TZL	SO ₂	NO _x	Hg
40	500	500	0,05

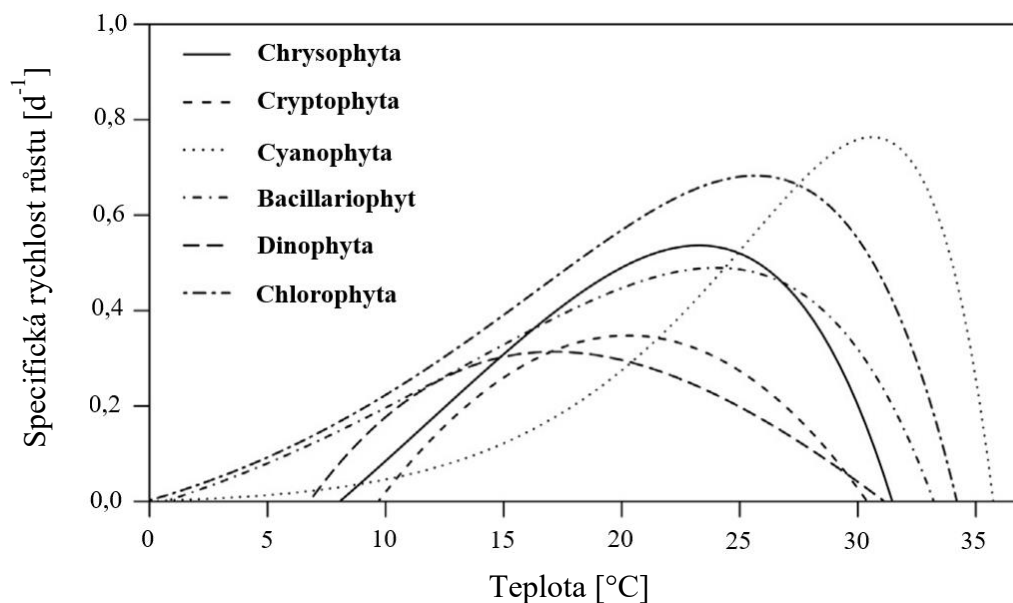
3.4 Vliv vlastností spalín na kultivaci řas

Spaliny se od sebe vzájemně liší svým složením a vlastnostmi, které je nutné brát v potaz při výběru vhodných druhů řas, které budou využity k utilizaci daných specifických spalín. Z biomasy, která následkem kultivace vzniká, jsou získávány při dalším zpracování hodnotné produkty, jako jsou např. biopaliva, přírodní barviva, bílkoviny, vitamíny a další [17].

3.4.1 Teplota

Vhodná teplota kultivace je jedním z hlavních parametrů, na který je třeba při kultivaci myslet. Má vliv na složení buněk, jejich metabolismus, velikost buněk a rychlost růstu. Většina druhů řas roste nejlépe v podmínkách s teplotou mezi 15 °C a 30 °C. Nižší teploty vedou ke

zvyšování obsahu nenasyčených mastných kyselin. Naopak vyšší teploty způsobují jejich úbytek. Teplota kultivace má vliv také na obsah škrobu v buňkách řas. Zvyšování teploty vede k degradaci škrobu a v důsledku to proto znamená jeho nižší podíl v buňkách. S rostoucí teplotou se v buňkách zvyšuje množství karotenoidů. U *Haematococcus pluvialis* bylo pozorováno trojnásobné zvýšení obsahu astaxanthinu po zvýšení kultivační teploty o 10 °C z původních 20 °C. Rychlost růstu se u jednotlivých druhů řas zvyšuje s přibližováním k optimální růstové teplotě, kdy je rychlost růstu maximální. Jakmile dojde k překročení optimální růstové teploty, rychlost růstu začne strmě klesat. Tato závislost je patrná z průběhů teplotních závislostí na grafu níže [39], [40].



Obr. 8 Rychlost růstu řas v závislosti na teplotě [39]

Vzhledem k tomu, že odpadní plyny mají obvykle teplotu vyšší, je potřeba vybrat takové druhy, které jsou schopny v prostředí se zvýšenou teplotou přežít a účinně využívat látky, které tyto plyny obsahují. Pokud by byla vyžadována kultivace specifického druhu, bylo by nutné přizpůsobit teplotu kultivace potřebám daného druhu řasy. Bylo by třeba snížit teplotu spalin pomocí výměníku na hodnotu, při které by buňky byly schopné růst a zároveň by bylo dosaženo požadovaného složení biomasy. Následkem takového snížení teploty spalin je překročení rosného bodu. Při volbě tohoto řešení je proto důležité počítat s kondenzací ve výměníku a návrh těchto podmínkách přizpůsobit. Odchylkou od optimální kultivační teploty dochází ke stresování buněk a to má v důsledku vliv na konečné složení biomasy a jejich produktivitu. Výčet některých druhů řas, které jsou schopny tolerovat vysoké teploty, je uveden v tab. 10. Pokud se buňky nacházejí v prostředí, které jim neposkytuje optimální teplotu, klesá účinnost využití těchto látek [40].

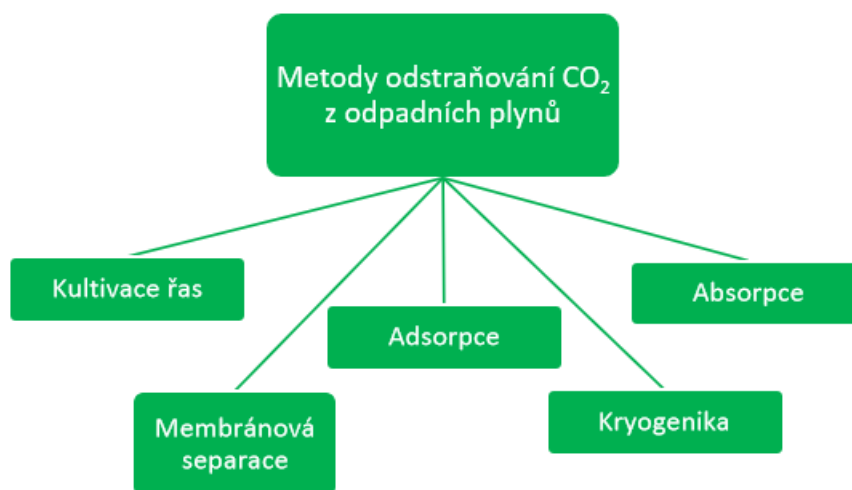
Tab. 10 Druhy řas, které vykazují toleranci k vysokým teplotám [41]

Druhy řas	Maximální teplota [°C]
<i>Cyanidium caldarium</i>	60
<i>Synechococcus elongates</i>	60
<i>Chlamydomonas sp. MGA 161</i>	35
<i>Monoraphidium minutum</i>	25

Ke kultivaci za vysokých teplot je vhodná *Chlorella sp. T-1*. Byla u ní prokázána optimální kultivační teplota 35 °C. Vysokou specifickou rychlost růstu za teplot okolo 40 °C vykazuje také *Chlorella KR-1* a *Chlorella ZY-1*. *Chlorella sorokiniana H-84* a *A-2* dosahují za obdobné teploty maximálních přírůstků biomasy. *Chlorella sorokiniana UTEX-1230* dokáže růst i za teploty 42 °C, ale za teploty o 3 °C vyšší už nedochází k dalšímu přírůstku biomasy [42].

3.4.2 Oxid uhličitý

Tato látka je jednou z hlavních složek odpadních plynů a jeden z hlavních plynů, který ovlivňuje globální klima. Rozpustnost CO₂ ve vodním prostředí při tlaku 101,3 kPa a teplotě 25 °C je 1,496 g.l⁻¹. Jeho rozpustnost s rostoucí teplotou klesá. Pro zachycování oxidu uhličitého z odpadních plynů slouží řada různých technologií, které jsou seřazeny na obr. 9 [17], [43].



Obr. 9 Současné metody odstraňování CO₂ [17]

Ze zmíněných metod odstraňování CO₂ má právě využití řas největší potenciál, protože umožňují nejen čištění spalin, ale také jejich další využití jako cenné suroviny pro kultivaci řas. Při využití běžných čistících systémů spalin (FGTS („Flue gas treatment systems“)) se využívají ve velké míře chemické látky, jako je např. amoniak, hydrogenuhličitán sodný nebo vápenec. Chemických látek ale není při využití kultivace řas třeba, protože jsou řasy během kultivace schopny vázat nežádoucí látky z odpadních plynů. Ve srovnání s ostatními metodami se proto jedná o nejlepší variantu ve vztahu k udržitelnosti a přístupu k životnímu prostředí [17].

Uhlík je základním stavebním kamenem buněk a klíčovou složkou kultivace řas. Tvoří 36 % až 65 % jejich hmotnosti po vysušení. Data o hmotnostních podílech uhlíku některých druhů řas jsou vypsány v následující tabulce [43].

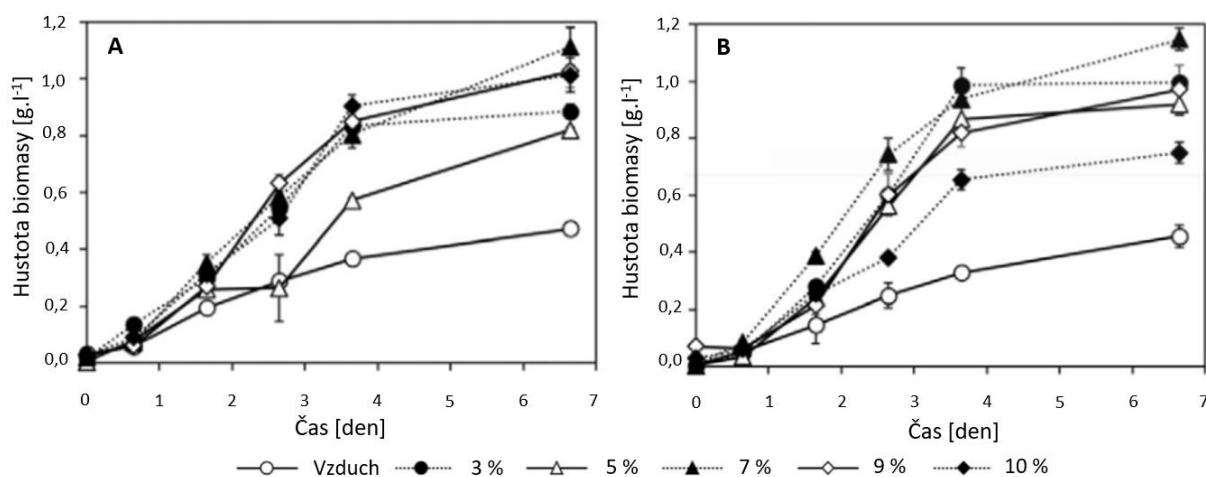
Tab. 11 Hmotnostní zastoupení uhlíku v buňkách řas [44]

Druhy řas	Podíl uhlíku na sušině buněk řas [% hm.]
<i>Euglena gracilis</i>	65
<i>Chlorella sp. UK001</i>	54
<i>Spirulina platensis</i> LEB-52	50
<i>Chlorella vulgaris</i> LEB-104	45
<i>Dunaliella tertiolecta</i> SAG-13.86	36

Z výše uvedených dat je patrné, že uhlík je základním stavebním prvkem buněk a je tak nepostradatelnou složkou k úspěšné kultivaci. Pokud je ke kultivaci využíván atmosférický CO_2 , není dosaženo maximální možné produkce biomasy. Ta roste spolu s rostoucí koncentrací CO_2 ve využívaném plynu. Každý druh řasy má odlišné vlastnosti (např. složení buněk nebo metabolismus). Ty potom ovlivňují schopnost buněk tolerovat určitou koncentraci CO_2 v aeračním plynu. Po dosažení kritické koncentrace CO_2 dochází ke stresování buněk, které má za následek omezení využití CO_2 řasami. Dalším následkem je snížení hodnoty pH a tato skutečnost dále snižuje množství využívaného CO_2 [44].

Na následujících grafech (obr. 10) je možné vidět, jak koncentrace CO_2 ovlivňuje přírůstek biomasy u řasy *Chlorella vulgaris* a *Synechocystis salina*. *Chlorella vulgaris* i *Synechocystis salina* vykazují zvýšenou efektivitu přírůstků biomasy při zvyšování koncentrace CO_2 . Oba zmíněné druhy reagují pozitivně na koncentraci CO_2 vyšší než je běžná v atmosférických podmínkách. Po 7 dnech kultivace mají oba zmíněné druhy nejvyšší koncentraci biomasy při aeraci plynem s koncentrací CO_2 7 %. Z průběhů je možné rozlišit, že *Chlorella vulgaris* má kratší adaptační fázi než *Synechocystis salina* a při dalším zvyšování koncentrace CO_2 už dochází ke snižování hustoty biomasy, výsledné výtěžky jsou nižší [43].

Ze zmíněných grafů je také patrné znázornění růstových křivek daných druhů řas. Během první hodin průběhu kultivace je rychlost přírůstků biomasy pomalejší v důsledku aklimatizačního období, kdy se buňky přizpůsobují novým podmínkám. Jde o tzv. lag fázi. Následuje tzv. exponenciální fáze přírůstků biomasy, kdy dosáhnou přírůstky biomasy maximální možné rychlosti. Poslední částí znázorněných růstových křivek je v uvedeném případě stacionární fáze. V této fázi dochází ke zpomalování přírůstků biomasy až do bodu, kdy se už dále hustota biomasy nezvětšuje a počet buněk řas v médiu se stabilizuje. Pokud by kultivace pokračovala, docházelo by už vlivem vyčerpaných živin a přítomnosti metabolitů buněk ke snižování koncentrace biomasy a to už je pro cíl kultivace nežádoucí stav [43], [45].



Obr. 10 Přírůstky biomasy podle koncentrace CO_2 v aeračním plynu (A – *Chlorella vulgaris*, B – *Synechocystis salina*) [43]

Například u řasy *Nannochloropsis oculata* bylo dosaženo naprosté inhibice přírůstků biomasy při koncentracích CO_2 nad 5 %. Řasa *Scenedesmus obliquus* dosahuje nejvyšší míry fixace při koncentraci 10 % CO_2 . *Chlorella sp. T-1* je naopak schopna tolerovat i koncentraci 100 % CO_2 v aeračním plynu. Některé druhy řas, které jsou schopny tolerovat vysoké procentuální zastoupení CO_2 v aeračním plynu, jsou shrnuty v tab. 12 [46].

Tab. 12 Maximální procentuální zastoupení CO₂ v odpadním plynu [41], [46]

Druhy řas	Maximální tolerance CO ₂ [% v/v]
<i>Cyanidium caldarium</i>	100
<i>Scenedesmus sp.</i>	80
<i>Chlorococcum littorale</i>	60
<i>Synechococcus elongates</i>	60
<i>Euglena gracilis</i>	45
<i>Chlorella sp.</i>	40
<i>Eudorina sp.</i>	20
<i>Dunaliella tertiolecta</i>	15
<i>Chlorella sp. HA-1</i>	15
<i>Spirulina sp.</i>	12

V případě použití čistého stlačeného CO₂ by se vzhledem k vysoké ceně zvýšily náklady na produkci biomasy. K produkci 1 kg suché biomasy je třeba oxid uhličitý o hmotnosti 1,3 až 2,4 kg. Proto je užití odpadních plynů výhodné jak z ekologického, tak z ekonomického hlediska. Nejlepší možností je potom umístění kultivačních zařízení do blízkosti zdrojů CO₂ a tím tak eliminovat náklady na jeho dopravu [44]. V závislosti na vybraném druhu řas je nutné brát v úvahu jejich rozdílné vlastnosti. V případě CO₂ je to jejich odlišná tolerance na koncentraci tohoto plynu, která může v některých provozech překročit hranici 20 %. Pro maximální využití a eliminaci CO₂ je proto důležité najít takové druhy řas, které budou schopny tento plyn tolerovat a využívat i ve vysokých koncentracích. Schopnost řas využívat oxid uhličitý z odpadních plynů ke svému růstu je však dále podmíněna dalšími faktory, které je nutné brát v úvahu (např. hustota buněk, světelné spektrum a intenzita světla nebo koncentrace dalších živin) [17], [44].

Abychom mohli využít odpadní plyn jako zdroj CO₂, je nejvhodnějším způsobem umístit zařízení ke kultivaci do blízkosti zdroje využívaného plynu. Redukují se tak náklady na jeho přepravu [47].

3.4.3 pH

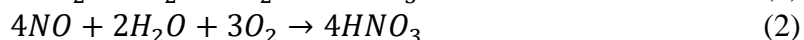
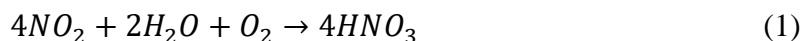
Hodnota pH je pro kultivaci velmi důležitá a má velký význam na metabolismus buněk a přírůstek biomasy. Optimální hodnota pH pro kultivaci řas je obvykle v rozmezí pH 6 až 10. Pro každý druh je ale specifická. Pro *Spirulinu platensis* je optimální hodnota pH pro kultivaci mezi 8 a 10 [48].

Hodnota pH ovlivňuje rozpustnost oxidu uhličitého v kultivačním médiu. Má také vliv na využívání živin buňkami. *Chlorella sp.* má tendenci v alkalickém prostředí produkovat vyšší množství lipidů. Dochází však zároveň ke snížení celkové produktivity. Složení plynu, který bude využíván ke kultivaci, může pH kultivačního média ovlivnit. Hodnota pH je rozhodujícím parametrem pro dostupnost CO₂. V případě zvýšené koncentrace CO₂ dochází ke snížení hodnoty pH, protože řasy nejsou schopny veškeré množství CO₂ spotřebovat. K opětovnému zvýšení pH je potom možné využít přidání zásady do bioreaktoru, snížit rychlost provzdušňování nebo zvolit větší průměr bublin plynu. Nízká koncentrace CO₂ v aeračním plynu má naopak za následek zvýšení hodnoty pH. Zvýšení pH má za následek zhoršenou schopnost buněk využívat CO₂, začnou spotřebovat z média další zdroje uhlíku (karbonáty a bikarbonáty) a dojde ke zpomalení metabolismu. Kromě koncentrace CO₂ v odpadním plynu

mají na hodnotu pH vliv také SO_x i NO_x . Vlivy těchto látek na hodnotu pH budou blíže popsány následujících částech diplomové práce, které jsou těmto látkám věnovány [19], [49].

3.4.4 Oxidy dusíku

V odpadních plynech jsou obvykle NO_x zastoupeny z 90 až 95 % oxidem dusnatým (NO) a zbytek je potom tvořen převážně oxidem dusičitým (NO_2). Dalšími minoritními sloučeninami jsou např. N_2O_2 , NO_3 nebo N_2O_3 . Mají vliv na ozonovou vrstvu a proto za jejich participace dochází k dopadu většího množství ultrafialového světla na zemský povrch. Rozpustnost NO ve vodě je velmi nízká. Při tlaku 101,3 kPa a teplotě 25 °C se rozpustí 0,032 g.L⁻¹. Z tohoto důvodu je potom třeba dbát na to, aby v bioreaktoru byl zajištěn dostatek času k rozpuštění látky v kultivačním médiu. Zvýšení rozpustnosti NO v médiu lze zlepšit přidáním chelátu kovu (např. železa - Fe(II)EDTA), který funguje jako komplexační činidlo. Možnou variantou je také před zahájením kultivace napřed plyn rozpustit v médiu a zahájit kultivaci až poté, co bude plyn v médiu rozpuštěn. V důsledku rozpuštění NO v kultivačním médiu může dojít k mírnému poklesu hodnoty pH. Oproti NO je rozpustnost NO_2 podstatně vyšší. Za stejných podmínek je jeho rozpustnost 213 g.L⁻¹. Dusík je buňkami řas využíván ve formě NH_4^+ nebo NO_3^- . NO_2^- nebo N_2 . Je oxidací přeměněn na NO_3^- a následně je buňkami řas spotřebováván (viz následující rovnice) [44], [50], [51].



Rozpustnost je ovlivněna i zdrojem světla, které způsobuje další reakce oxidů dusíku a může tak zvýšit nebo snížit jejich rozpustnost v závislosti na vlastnostech světelného zdroje. Může například docházet k oxidaci NO nebo naopak k rozpadu NO_2 na NO a kyslík. Kromě těchto skutečností je další možnou komplikací fakt, že pokud odpadní plyn obsahuje i SO_2 , dochází k reakcím s NO_2 [44].



Schopnost řas využívat odpadní plyny závisí na jejich toleranci k přítomnosti oxidů dusíku ve využívaném plynu. Buňky řasy *Tetraselmis sp.* byly schopny růstu při koncentraci NO_x v aeračním plynu 125 ppmv. Bylo zjištěno, že většina řas zvládne přežít v prostředí, do kterého je přiváděn odpadní plyn s koncentrací 150 ppmv NO_x . *Dunaliella tertiolecta* dokáže ale růst i v okamžiku, kdy koncentrace NO_x dosáhne 1000 ppmv. Schopnost denitrifikace odpadního plynu závisí i na dalších podmínkách, jako jsou parametry a typ bioreaktoru, hodnota pH, teplota nebo průtok plynu. V následující tabulce jsou uvedeny některé druhy řas a jejich schopnost odstranit dusík z odpadních plynů, kterých bylo v rámci experimentálních studií dosaženo [41], [50], [51].

Tab. 13 Schopnost řas odstraňovat NO_x [51]

Druh řasy	Složky aeračního plynu dle příslušných studií		Teplota [°C]	Rychlost růstu [$\text{g.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$]	Dosažená účinnost odstranění NO_x [%]
<i>Chlorella sorokiniana</i>	O_2	4,11 %	30	0,063	95
	CO_2	12,02 %			
	THC	119,9 ppmv			
	NO_x	613,5 ppmv			
	CO	2216,4 ppmv			
<i>Chlorella sp.</i>	CO_2	23 ± 5 %	30	0,36	73
	O_2	$4,2 \pm 0,5$ %			
	NO	78 ± 4 ppmv			
	SO_2	87 ± 9 ppmv			
<i>Nannochloropsis oculata</i>	CO_2	12 %	26,5	0,07	66
	NO_x	120 ppmv			
	SO_2	50 ppmv			
<i>Dunaliella tertiolecta</i>	CO_2	15 %	25	0,17	65
	O_2	2 %			
	N_2	83 %			
	NO	300 ppmv			

3.4.5 Oxidy síry

Vysoká koncentrace oxidů síry v odpadních plynech je jedním z hlavních problémů při kultivaci a omezuje možný výběr kultivovaných druhů řas s ohledem na jejich toleranci k dané koncentraci v odpadním plynu. Jejich přítomnost způsobuje snižování pH kultivačního roztoku v důsledku tvorby kyselin. Vlivem vysokých koncentrací oxidů síry v aeračním plynu (250 ppmv) tak může pH kultivačního roztoku klesnout až k hodnotě 2,6 (2,5) (vysoké koncentrace CO_2 jsou schopny snížit pH na hodnotu 5) [41], [50].

Hlavní formou oxidů síry v odpadních plynech je SO_2 . Tato sloučenina se vyznačuje vysokou rozpustností ve vodním prostředí. Ve 100 g vody lze rozpustit 22,971 g při teplotě 0 °C. Po kontaktu s vodou dochází ke vzniku HSO_3^- , SO_3^{2-} a H^+ . Vlivem síry v kultivačním médiu dochází k tvorbě oxidačních molekul, které způsobují výrazný pokles produkce biomasy. Například u řasy *Synechococcus nidulans* dochází k úplnému zastavení přírůstku biomasy při koncentraci SO_x 60 ppmv. Naopak pro *Chlorella sp. MTF-7* bylo prostředí s koncentrací 90 ppmv SO_2 v odpadním plynu vyhovující [44], [50].

V následující tabulce jsou uvedeny experimentálně zjištěné přírůstky biomasy v závislosti na přítomnosti CO_2 , SO_x a NO_x podle zdroje spalin [50].

Tab. 14 Přírůstky biomasy řas dle přítomnosti uvedených látek ve spalínách [50], [52]

Druh řasy	Zdroj spalín	CO ₂ [% v/v]	SO _x [ppmv]	NO _x [ppmv]	Produkce biomasy [g.l ⁻¹ .d ⁻¹]
<i>Chlorella vulgaris</i>	Elektrárna	12	60	80	0,502
	Cementárna	8,4	177	236	1,3
<i>Chlorella vulgaris</i> <i>BEIJ 1890</i>	Kogenerace	9,1	10	46	0,260
<i>Scenedesmus obliquus</i>	Koksovna	18	200	150	0,08
<i>Nannochloropsis oculata</i>	Elektrárna	15	-	-	40,7*
	Elektrárna	12	50	120	17,1*

*g.m⁻².d⁻¹

3.4.6 Další složky odpadních plynů

Popílek je zbytkem, který vzniká při spalování. Jeho hlavními složkami jsou kalcit, amorfni křemičitany, uhlík a stopové prvky (např. Co, Zn, Mo, As) [50].

Kromě zmíněných látek obsahují odpadní plyny dalších více než 100 dalších složek. Mezi ně patří například voda nebo kyslík. Dalšími složkami jsou ale i těžké kovy nebo halogenové kyseliny. Těžké kovy jsou toxické už při nízkých koncentracích. Nejpodstatnější vliv má na život buněk řas koncentrace rtuti v odpadních plynech. Přítomnost tohoto prvku má negativní dopad na obsah chlorofylu v buňkách. Najdou se však i druhy, které jsou schopny tento prvek ve svém životním prostoru tolerovat. Na druhou stranu se ale dokáží s celou řadou těžkých kovů vypořádat a účinně tak čistit odpadní plyny nebo vody. Jako možné příklady detoxifikace zmíněných odpadních produktů lze uvést kadmium, olovo, zlato, chrom nebo kobalt. V tabulce níže (tab. 15) jsou vypsány některé druhy řas spolu s jejich schopností akumulace určitých těžkých kovů. Kapacita v uvedené tabulce vyjadřuje, kolik miligramů daného kovu je schopen odstranit jeden gram biomasy daných druhů řas [44].

Tab. 15 Schopnost biomasy odstraňovat těžké kovy [53], [54]

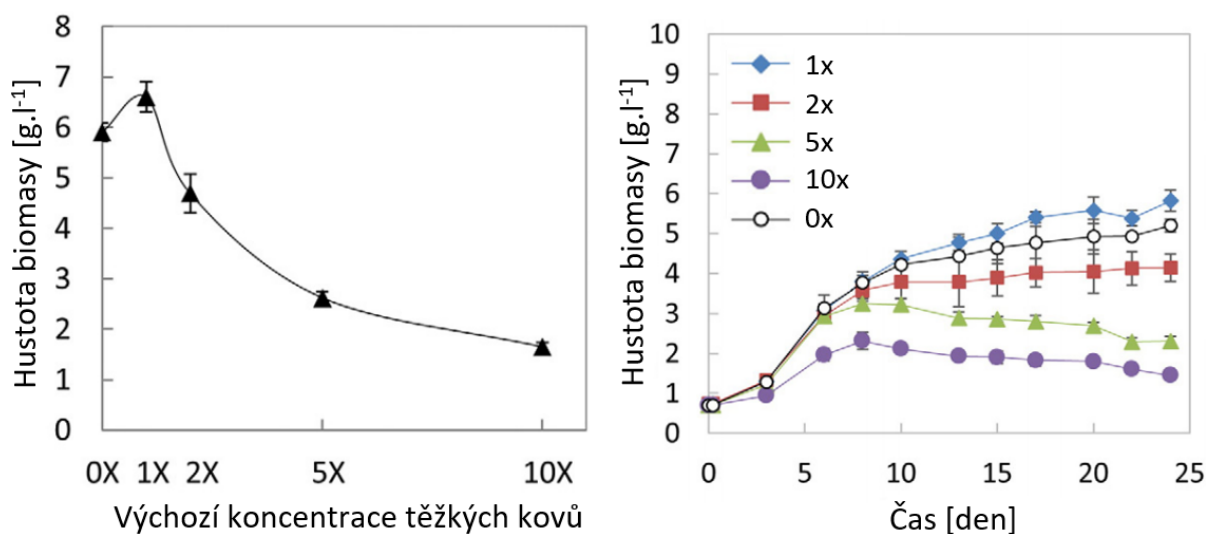
Druh řasy	Těžký kov	Kapacita odstraněných těžkých kovů v biomase [mg.g ⁻¹]
<i>Chlorella vulgaris</i>	Cd (II)	85,30
	Cr (VI)	140,00
	Cu (II)	89,19
	Ni (II)	58,40
<i>Spirulina platensis</i>	Cd (II)	357,00
	Cu (II)	10,33
	Pb (II)	16,97
	Zn (II)	7,36
<i>Scenedesmus obliquus</i>	Cd (II)	60,80
	Cr (VI)	15,60
	Cu (II)	20,00
	Ni (II)	18,70
<i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	Cd (II)	42,60
	Ni (II)	0,63
	Hg (II)	72,20
	Pb (II)	380,70
<i>Spirogyra insignis</i>	Cd (II)	22,90
	Cu (II)	19,30
	Ni (II)	17,50
	Pb (II)	51,50

Ohledně schopnosti využití odpadního plynu za přítomnosti těžkých kovů byla provedena studie, která prokázala negativní dopad na rostoucí koncentraci biomasy se zvyšující koncentrací těžkých kovů v aeračním plynu. Ve zmíněné studii byla postupně zvyšována koncentrace deseti těžkých kovů (např. As, Cd, Cu, Pb nebo Hg) při kultivaci druhu *Scenedesmus obliquus* až na desetinásobek původních hodnot. Výchozí hodnoty byly voleny na základě koncentrací v odpadním plynu ze spalování uhlí. V tab. 16 jsou tyto hodnoty uvedeny [55].

Tab. 16 Původní koncentrace těžkých kovů v odpadním plynu (1x v obr. 11) [55]

Těžký kov	Koncentrace v odpadním plynu [μM]
Zn	6,73
Ni	4,33
Cr	2,5
Cu	2,06
As	1,04
Co	0,27
Pb	0,26
Cd	0,13
Se	0,13
Hg	0,05

Spolu s negativním dopadem na přírůstky biomasy byl ale také prokázán naopak pozitivní efekt oproti prostředí bez přítomnosti těchto prvků. Bylo dosaženo o 12 % vyšší produktivity biomasy. Při dalším zvyšování koncentrace těžkých kovů produktivita postupně klesala. Výsledky jsou zobrazeny na grafech níže (obr. 11) [55].



Obr. 11 Přírůstky biomasy v závislosti na zvyšující se koncentraci těžkých kovů (1x v Tab. 16) [55]

Experimentálně bylo zjištěno, že řasy jsou schopny vázat nejvíce těžkých kovů za podmínek s nižšími hodnotami pH. Vysušená biomasa má oproti živým buňkám řas větší schopnost biosorpce těžkých kovů. Pokud by tedy bylo cílem odstranit co největší množství těžkých kovů místo samotného získání biomasy, bylo by vhodné uvažovat o úpravě kultivačních podmínek nebo využít k vyčištění procesního média vysušenou biomasu. Schopnost řas odstraňovat (vázat) těžké kovy se odehrává ve dvou po sobě jdoucích fázích. Nejdříve jsou těžké kovy vázány k povrchu buněk (probíhá velmi rychle) a následně dochází k vázání těžkých kovů uvnitř buněk (tato fáze probíhá významně pomaleji) [53].

Principem první fáze je adsorpce iontů těžkých kovů na povrchu buněk v důsledku působení elektrostatických sil. Druhá fáze je závislá na metabolismu buněk a zahrnuje průchod iontů těžkých kovů buněčnou membránou. Kromě toho, že je tento proces významně pomalejší než

první fáze, tak je ve většině případů také nevratný a probíhá pouze v případě, že jsou do procesu zahrnuty živé organismy [54].

4 NÁVRH PROTOTYPU BIOREKATORU

Tato část diplomové práce obsahuje základní popis a návrh pilotního experimentálního bioreaktoru. Na bioreaktoru obdobného typu byla prováděna experimentální část, která je shrnuta v kapitole 5 diplomové práce. Ke kultivaci řas se využívají dva různé způsoby kultivace. Jsou to tzv. otevřené a uzavřené kultivační systémy. Otevřené kultivační systémy mají oproti uzavřeným řadu nedostatků. Tím hlavním je vysoké riziko kontaminace z okolního prostředí a nemožnost kontroly kultivačních podmínek. Během provozu otevřených systémů nelze kontrolovat teplotu, intenzitu osvětlení nebo odpařování vody. Negativní vlastnosti těchto systémů řeší bioreaktory, které jsou uzavřenými systémy. Srovnání dalších vlastností zmíněných kultivačních systémů je v tab. 17 [56].

Tab. 17 Srovnání vlastností otevřených a uzavřených kultivačních systémů [57]

Vlastnost	Otevřený kultivační systém	Uzavřený kultivační systém
Komplexnost konstrukce	Nízká	Vysoká
Možnost kontroly parametrů	Nízká	Vysoká
Cena	Nižší	Vyšší
Využití světla	Nízké	Vysoké
Kvalita biomasy	Nízká	Vysoká
Náklady na sklizení biomasy	Vyšší	Nižší
Kontaminace	Vysoká pravděpodobnost	Nízká pravděpodobnost
Ztráty CO ₂	Vysoké (až 38 %)	Nízké

Obecně lze bioreaktory rozlišovat na základě různých kritérií. Dle přítomnosti kyslíku se dělí na:

- Aerobní (s přítomností kyslíku)
- Anaerobní, v nichž kyslík naopak chybí

V závislosti na průběhu kultivace lze bioreaktory rozdělit na:

- Vsádkové
- Kontinuální
- Semikontinuální

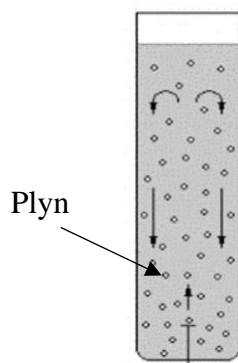
Podle druhu míchání bioreaktoru je možné rozlišit tyto typy bioreaktorů:

- Mechanicky míchané
- Pneumaticky míchané
- Hydraulicky míchané

Podle tvaru nádob lze rozlišovat bioreaktory:

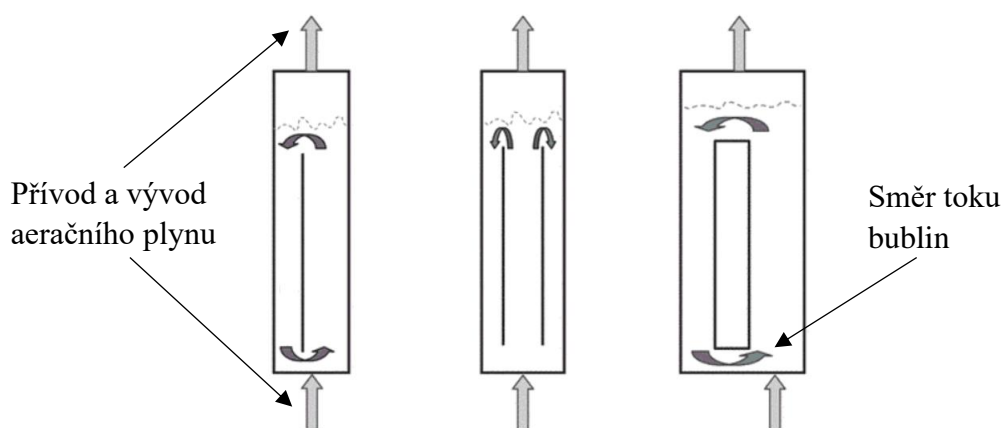
- Deskové
- Tubulární
- Spirálovité [58]

Experimentální bioreaktor by mohl být na základě předchozích rozdělení definován jako aerobní, vsádkový, pneumaticky míchaný a tubulární typ. Jedním z hlavních důvodů, proč byl zvolen tento typ bioreaktoru, je jeho jednoduchá konstrukce. K funkci nejsou potřeba žádné mechanické části. Oproti ostatním typům míchání v něm nedochází k tak velkým namáháním buněk smykovým napětím, které může mít na organismy nežádoucí účinky v podobě buněčné integrity, morfologických nebo metabolických změn. Protože je míchání zajištěno pouze aeračním plynem, dochází k šetření nákladů za energii. Díky volbě zploštěného tubulárního tvaru dochází k maximálnímu využití světelné energie buňkami a minimalizuje se vliv vzájemného stínění vlivem rostoucí koncentrace média. Schematicky lze zjednodušeně znázornit vybraný typ bioreaktoru na obr. 12 [58].



Obr. 12 Schematické zobrazení principu vzdušnění spalinami experimentálního bioreaktoru [58]

Jak bylo zmíněno výše, jedná se pneumaticky míchaný typ bioreaktoru. Konkrétně se zmíněný typ nazývá probublávaná kolona („bubble column reactor“). Další typy pneumaticky míchaných bioreaktorů jsou zobrazeny na obr. 13. U těchto typů je pomocí upravené konstrukce zlepšena cirkulace bublin plynu. Je tak zajištěno usměrnění jejich pohybu a zefektivnění přenosu hmoty a tepla [56].



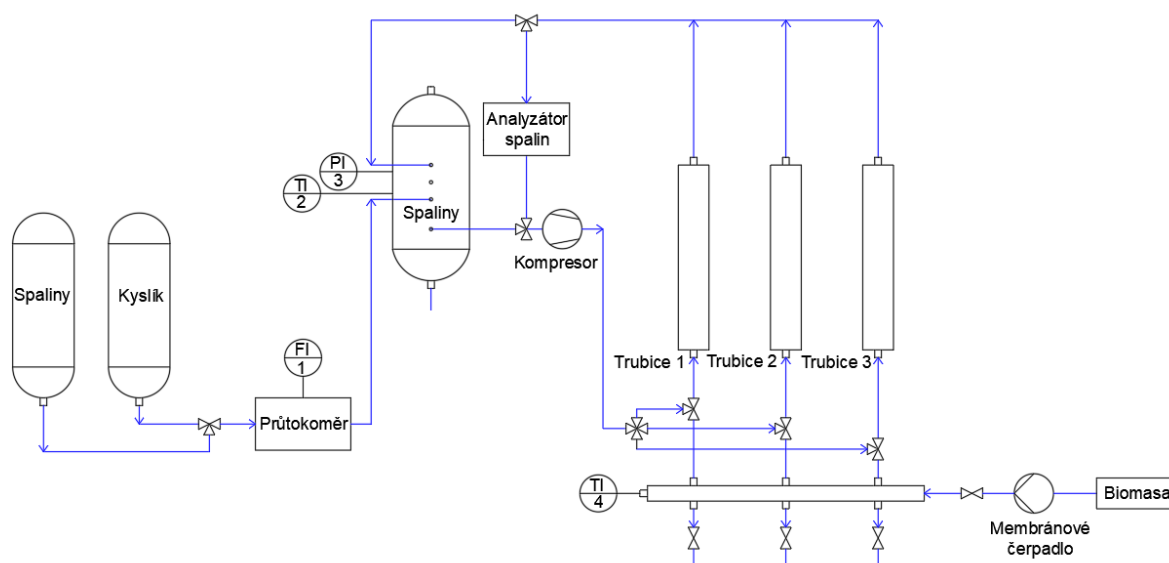
Obr. 13 Typy pneumaticky míchaných bioreaktorů [56]

Kultivačním médiem byly naplněny tři stejné trubice s principem funkce z obr. 12. Ze spodní části reaktoru byl plyn do bioreaktoru přiváděn pomocí kompresoru přes porézní aerační materiál.

4.1 Schématické znázornění zařízení

Uvedený náčrtek na obr. 14 představuje experimentální zařízení, na kterém bylo prováděno měření. Konečné složení využívaných spalin bylo docíleno po smíchání složek ze dvou tlakových nádob. Tento krok byl nezbytný, protože by v případě přítomnosti kyslíku docházelo k postupné oxidaci některých složek odpadního plynu (NO a CO) a časem by se měnilo chemické složení spalin v tlakové láhvi. Nebylo by proto možné dosáhnout požadovaného a neměnného složení spalin pro experimentální měření.

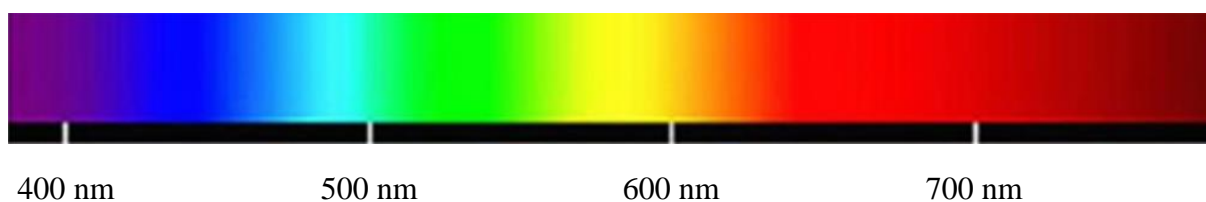
Průtok plynu byl zaznamenáván průtokoměrem. Odtud byla dále aerační plyn přiveden do směsné tlakové nádoby. Na té byl měřen tlak a teplota plynu. Pro zajištění proudění plynu byl dále instalován kompresor. Z něj byl aerační plyn rozváděcími hadičkami přiveden z tlakové nádoby do trubic 1, 2 a 3. Po průchodu plynu trubicemi a kultivačním médiem byl plyn veden na analyzátor spalin pro zjištění změny složení plynu. Inokulum řas i médium se přivádějí do bioreaktoru čerpadlem v pravé části schématu. Je vhodné k tomuto účelu využít peristaltické čerpadlo, protože je šetrné k buňkám. Nejsou tak namáhány smykovým napětím a nedojde k jejich poškození při inokulaci a ni při sklizení biomasy. Pokud by byly buňky poškozeny už při inokulaci, znamenalo by to delší dobu kultivace a pomalejší nástup exponenciální fáze růstu biomasy. Všechny tři trubice bioreaktoru jsou propojeny v dolní části, kde jsou napojeny na horizontálně umístěnou trubici. Na té jsou umístěny ventily, přes které byly odebírány vzorky v rámci experimentální části v daných časových intervalech. Pokud by docházelo ke kultivaci řas [56].



Obr. 14 Schématický náčrtek experimentálního zařízení

4.2 Osvětlení bioreaktoru

Světlo je klíčovou složkou v procesu fotosyntézy, při které dochází k přeměně elektromagnetické energie v biochemickou energii. Pro účely fotosyntézy není vhodné celé světelné spektrum, ale pouze jeho část. Tato část světelného spektra je známá jako fotosynteticky aktivní záření (PAR). Je definováno rozsahem od 400 nm do 700 nm vlnové délky. Škála vlnových délek světla je zobrazena na obr. 15 [45].

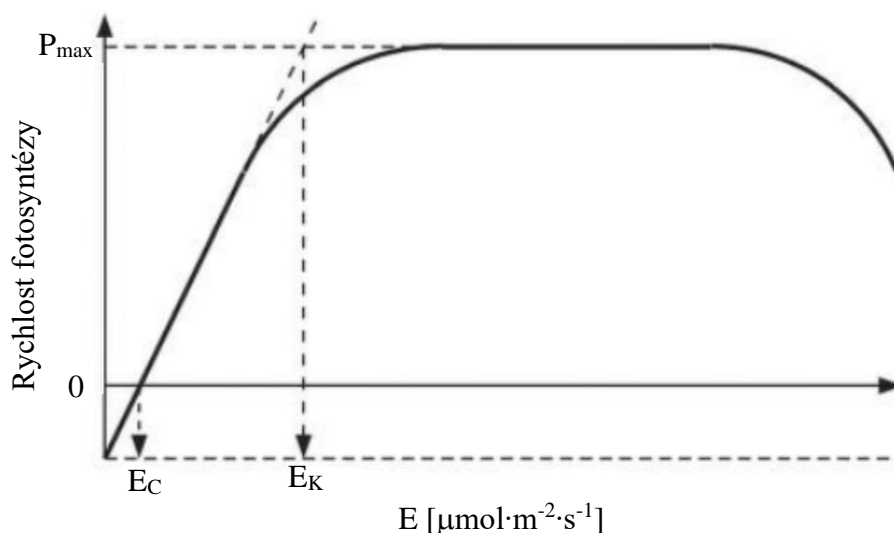


Obr. 15 Světelné spektrum [45]

Ve vztahu ke kultivačním systémům je lze rozdělit osvětlení na přirozené a umělé. Efekt světla, které dopadá na buňky řas, je závislý na intenzitě osvětlení, jeho vlnové délce a na cyklech osvětlení. Požadavky řas na světelný zdroj se liší v závislosti na druhu. Každý druh má na světlo odlišné požadavky (intenzita světla, vlnová délka, cyklus osvětlení). Záleží také na preferencích kultivace (zda je prioritou produkce bílkovin, lipidů nebo například karotenoidů) [45].

S rostoucí intenzitou světla vzrůstá také rychlost přírůstku biomasy. Je třeba brát také ohled na možnost ovlivnění teploty kultivačního média světelným zdrojem. V případě umělého osvětlení je proto důležitá vzdálenost umístění světelného zdroje. Pokud by bylo využito přirozené světlo, bylo by možné teplotu regulovat chlazením nebo stíněním bioreaktoru. Po dosažení optimální intenzity záření už při dalším zvyšování intenzity nedochází ke zvýšení přírůstků biomasy. *Spirulina platensis* je schopná vysokých přírůstků biomasy při osvětlení bioreaktoru $4\,000\ \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$. Naopak jsou buňky při vystavení tak vysokým intenzitám světla poškozovány a nadměrné osvětlení tak způsobuje fotoinhibici [49].

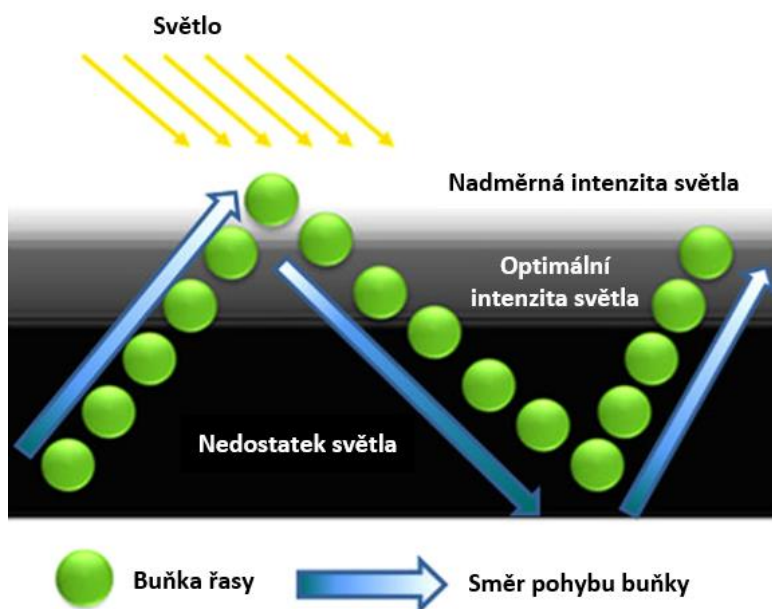
Křivka závislosti průběhu fotosyntézy na intenzitě světla je na obr. 16. E_C v daném obrázku značí bod, kdy je probíhající fotosyntéza v rovnováze a příjem CO_2 je roven jeho výdeji během temné fáze. E_K potom představuje bod, kdy dochází k saturaci buněk světlem [45].



Obr. 16 Závislost průběhu fotosyntézy na intenzitě světla [45]

Buňky řas mění vlivem míchání svoji pozici v bioreaktoru vzhledem ke zdroji světla a postupně procházejí oblastmi, kde mají světla nedostatek, dostatek i přebytek. Proto je důležité, aby bylo zajištěno adekvátní míchání a zabránilo se tak delšímu vystavení buněk světlu, které by mohlo mít za následek fotoinhibici. Díky pohybu mezi zmíněnými oblastmi má totiž buňka čas na plné využití pohlcené světelné energie a regeneraci. Pokud jsou buňky vystaveny světlu v tomto režimu, je možné dosáhnout stejných nebo i vyšších výnosů než kdyby byly buňky

vystaveny stejné intenzitě světla kontinuálně. Znázornění pohybu buňky v rámci bioreaktoru je na obr. 17. Frekvencí intermitentního osvětlení lze ovlivňovat složení biomasy a metabolismus buněk. Řasa *Chlorella pyrenoidosa* vykazovala vyšší produktivitu biomasy při frekvenci 100 Hz oproti kontinuálnímu osvětlení. *Hematococcus pluvialis* zase akumuluje vyšší množství astaxanthinu při frekvenci světla 1 Hz. Lze tak snížit energetické nároky na provoz bioreaktoru [45], [59].

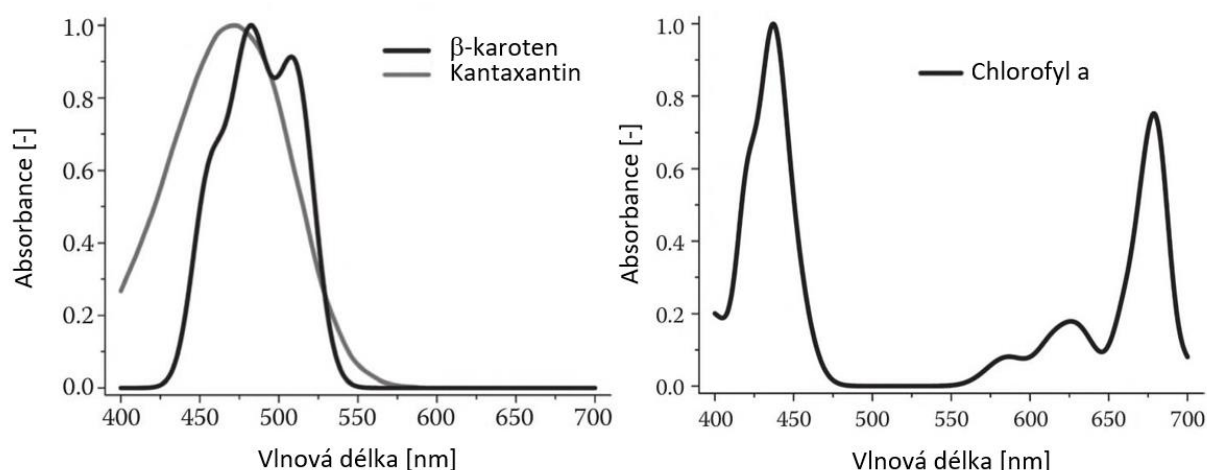


Obr. 17 Znázornění pohybu buňky v bioreaktoru [59]

Při návrhu bioreaktoru lze brát v úvahu vzájemné stínění buněk zvětšením poměru plochy povrchu bioreaktoru k jeho objemu a tím zajistit delší dobu expozice buněk světlu bez zvyšování jeho intenzity. Především se tak negativním dopadům účinků nedostatku světla na růst biomasy [45], [59].

Látky se v buňkách řas vyskytují v různých koncentracích a složeních. Každá z těchto látek se vyznačuje různou schopností absorpce záření. Podle toho, co je cílem kultivace, je potom vhodné vybrat při umělém osvětlení bioreaktoru optimální vlnovou délku, které povede k požadovaným výsledkům [45].

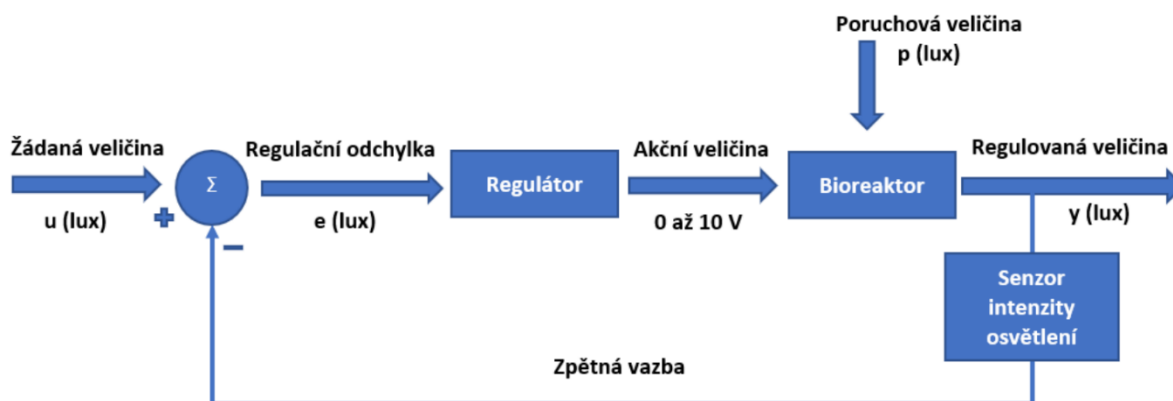
Jako příklad je možné uvést zaměření na produkci pigmentů. Experimentálně bylo zjištěno, že největší podíl karotenoidů na suché biomase má *Dunaliella salina*. Jedná se o množství, které přesahuje 10 % podílu celkové váhy. Na levém grafu v Obr. 18 je zobrazená závislost absorbance kantaxantinu a β -karotenu. Je z něj patrné, že maximální absorbanci světla vykazuje β -karoten při vlnové délce 475 nm a kantaxantin při 450 nm. Pokud tedy bude řasa kultivována v podmínkách s využitím těchto vlnových délek, bude dosaženo maximální produkce zmíněných pigmentů [60].



Obr. 18 Absorbance kantaxantinu a β -karotenu a chlorofylu a dle vlnové délky zdroje světla [45]

Pro srovnání je na obr. 18 také závislost absorbance pro chlorofyl *a*, kde je dosaženo maximální absorbance při vlnových délkách okolo 440 nm a 675 nm. Za využití vlnové délky 475 nm pro vysokou produkci β -karotenu by byl limitován chlorofyl *a*. Při výběru vhodných vlnových délek je proto vhodné uvažovat o celkovém vlivu na buňky a látky v nich [45].

Na základě zmíněných skutečností je vhodné uvažovat v návrhu osvětlení takový zdroj, u kterého bude umožněno měnit vlnové délky světla při kultivaci podle potřeby. Při konstrukci experimentálního bioreaktoru, na kterém bylo měření prováděno, byly jako zdroj světla využity LED pásy. Před každou trubicí byly umístěny dva LED pásy. U jednoho z pásků bylo možné pomocí dálkového ovladače měnit vlnové délky světla podle toho, co bylo při daném kultivačním cyklu preferováno (např. možnost volby modrého, červeného nebo zeleného světla). Druhý pásek byl zdrojem bílého světla s nastavitelnou intenzitou. Dalším důležitým faktorem je intenzita osvětlení. Pokud by byla intenzita osvětlení nastavená na jednu určitou hodnotu, která by se už dál během kultivace neměnila, byla by intenzita světla na počátku kultivace pro buňky odlišná od intenzity ke konci kultivačního cyklu. Je to dáno postupnými přírůstky biomasy. Zvyšuje se tak hustota média a buňky si světelný tok vzájemně stíní. To má negativní dopad na množství světla, které se k buňkám dostává. Jedním z možných řešení, jak k buňkám dostat více světla, je úprava intenzity světelného zdroje. Na základě této skutečnosti bylo vypracováno schéma regulačního obvodu pro osvětlení bioreaktoru, které je uvedeno na obr. 19 [59].



Obr. 19 Regulační obvod pro osvětlení bioreaktoru [61]

Stav okamžité intenzity světla je získán ze senzoru intenzity světla. Jakmile dojde ke změně intenzity světla mimo stanovený rozsah hodnot, dojde k vyhodnocení regulační odchylky v regulátoru. Regulátor potom na základě této odchylky určí reakci a předá povel do stmívače. Ten následně upraví intenzitu osvětlení tak, aby bylo dosaženo požadovaných parametrů. V případě poklesu pod minimální hodnotu určeného rozsahu intenzity světla dojde ke zvýšení intenzity umělého osvětlení. V případě, že by naopak intenzita světla překročila maximální hodnotu požadovaného rozsahu, dojde naopak ke snížení intenzity umělého osvětlení. Režim světlo/tma je různý v závislosti na žádaných výstupech. Běžně se využívá například režim 12 hodin světla a 12 hodin tmy nebo 8 hodin světla a 16 hodin tmy. Toho může být v tomto případě dosaženo pomocí časovače [61].

5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Tato kapitola diplomové práce se zabývá měřením změny vlastností a složení kultivačního média určeného pro kultivaci řas v bioreaktorech vlivem vzdušnění spaliny. V důsledku dobré rozpustnosti některých látek obsažených ve spalinách dochází k postupné změně pH a nárůstu různě oxidovaných forem polutantů ze spalin v kultivačním médiu (dusičnany, dusitany, sírany, siřičitany a uhličitany). Aby řasy mohly využívat ke svému růstu látky obsažené v odpadním plynu, musí dojít k jejich rozpuštění do kultivačního média. Tato část práce se tedy věnuje experimentálnímu sledování různých změn zvoleného kultivačního média v čase v důsledku aerací spalinami ve zvoleném typu reaktoru („bubble column reactor“).

Měření bylo prováděno na bioreaktoru, který byla navržen a zkonstruována na Ústavu procesního inženýrství. Jeho hlavní částí jsou tři skleněné trubice s oválným tvarem průřezu, ze kterých byly prováděny v určených intervalech odběry vzorků.

Rozpustnost sledovaných látek byla sledována v definovaném kultivačním médiu s označením BG 11 – VGZ určeného pro kultivaci řas. Jeho složení je v tab. 18. Pro účely experimentálního měření bylo namícháno 5 litrů tohoto média. Do trubic bioreaktoru bylo celkem napuštěno 4,34 litrů tohoto média (tzn. 1,447 litru v jedné trubici).

Pokud by uvedené médium mělo sloužit ke kultivaci řas, bylo by třeba ho sterilizovat a zničit tak všechny možné přítomné mikroorganismy, které by způsobily kontaminaci bioreaktoru. Jedním z možných způsobů sterilizace média je například pasterizace nebo využití UV záření. V případě provedení experimentu nebylo třeba médium sterilizovat, protože nebylo využito ke kultivaci a experiment probíhal v bioreaktoru bez přítomnosti řas. Před napuštěním média do bioreaktoru byly trubice vypláchnuty destilovanou vodou. Pokud by byla potřeba sterilizovat i vnitřní části bioreaktoru, byla by vhodná možnost využití horkého suchého vzduchu o teplotě přes 100 °C nebo využití etylenoxidu [45].

Tab. 18 Složení použitého kultivačního média (médium vhodné pro kultivaci řas) [62]

Látka	MW [g/mol]	Navážka na 1 L [g/l]	Navážka na 5 L [g]
NaNO ₃	85,01	149,6	748
MgSO ₄ ·7H ₂ O	246,48	7,48	37,4
CaCl ₂	110,99	2,72	13,6
C ₆ H ₈ O ₇	192,13	0,6	3
Na ₂ -EDTA·2H ₂ O	372,24	0,123	0,615
<i>Ferric amonium citrate</i>	279,99	6	30
Na ₂ CO ₃	105,99	20	100
K ₂ HPO ₄	174,18	30,5	152,5
Mikroelementy			
H ₃ BO ₃	61,83	2,86	14,3
MnCl ₂ ·4H ₂ O	197,91	1,81	9,05
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	287,54	0,22	1,1
Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O	241,95	0,39	1,95
CuSO ₄ ·5H ₂ O	249,68	0,079	0,395
Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	291,03	0,049	0,245

Plyn, který byl k experimentu využit, byl přiváděn do bioreaktoru z tlakových lahví. Vzhledem k nutnosti udržet oxidační stabilitu jednotlivých komponent spalín v tlakových lahvích po dobu skladování bylo potřeba plyn pro experiment následně namíchat z dvou tlakových lahví, ze kterých bylo přivedeno potřebné množství výsledného aeračního plynu do bioreaktoru. Výsledné složení aeračního plynu je v tab. 19. Toto složení bylo zvoleno na základě emisních limitů z legislativy pro spalovny odpadů. Celkový objem plynu v soustavě za daných podmínek je 105 litrů. Za normálních podmínek se jedná o objem 111,5 litrů. Kromě samotného objemu tlakové nádoby, odkud proudí testovaný plyn do bioreaktoru, je třeba vzít v úvahu i objem plynu v trubicích bioreaktoru a jeho rozvodních trasách.

Tab. 19 Složení testovaného odpadního plynu

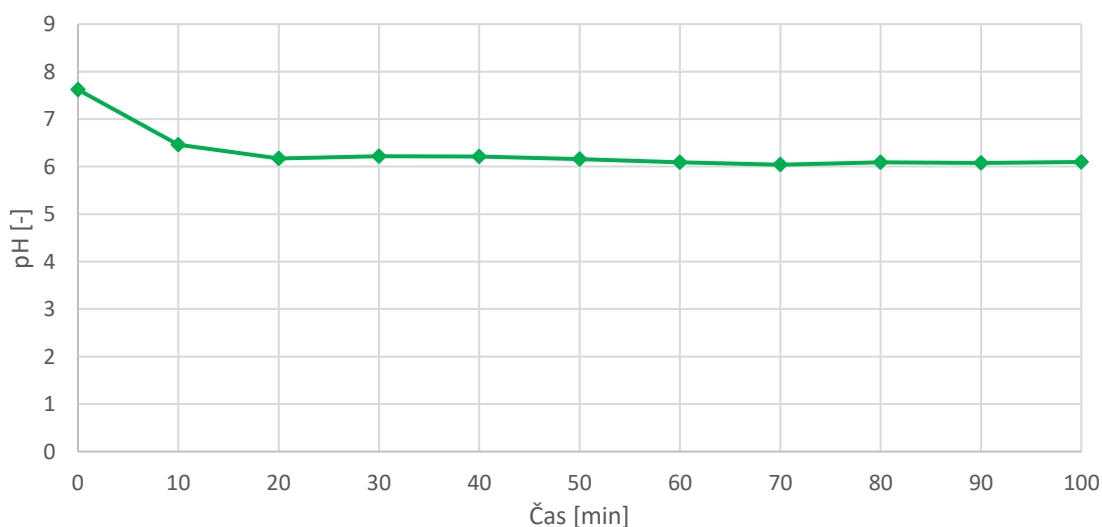
Látka	Množství	Jednotky
SO ₂	50	mg.m _N ⁻³
CO	50	mg.m _N ⁻³
NO	200	mg.m _N ⁻³
O ₂	9	obj. %
CO ₂	10	obj. %
N	81	obj. %

Podmínky, za kterých bylo měření na zařízení prováděno, byly průběžně ověřovány. V pětiminutových intervalech byla sledována teplota a tlak plynu, který byl určen k aeraci kultivačního média. Dále byl sledován průtok využívaného plynu a teplota média. Naměřené údaje jsou sepsány v tab. 20. Teplota okolního vzduchu byla během sběru dat 21,8 °C a tlak 99,85 kPa.

Tab. 20 Změny podmínek v průběhu měření

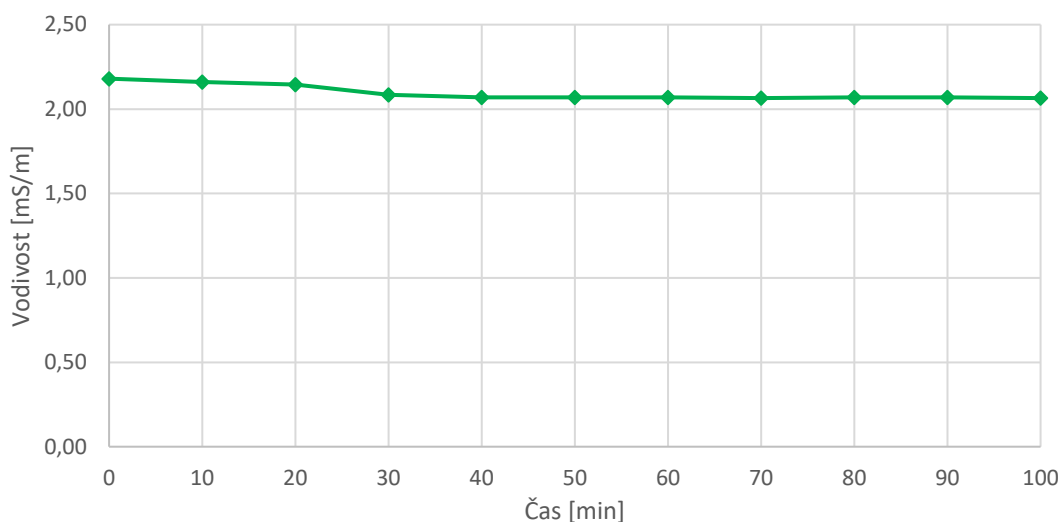
Čas měření [min]	Teplota plynu [°C]	Tlak plynu [mbar]	Průtok plynu [l/min]	Teplota média [°C]
0	21,5	135	2	19,1
5	21,5	170	2	19,8
10	21,4	170	2	19,9
15	21,4	165	2	20,0
20	21,4	165	2	20,2
25	21,3	165	2	20,3
30	21,3	165	2	20,3
35	21,3	165	2	20,4
40	21,3	160	2	20,5
45	21,3	160	2	20,5
50	21,3	160	2	20,6
55	21,3	160	2	20,6
60	21,3	160	2	20,6
65	21,3	160	2	20,6
70	21,3	160	2	20,7
75	21,3	160	2	20,7
80	21,3	160	2	20,7
85	21,3	160	2	20,8
90	21,3	155	2	20,8
95	21,3	155	2	20,8
100	21,3	155	2	20,9

Z odebíraných vzorků byla stanovena závislost hodnoty pH na čase. Ta je na obr. 20. Ze zmiňované závislosti je patrné, že hodnota pH v čase klesá. Lze z toho usoudit, že postupný přechod látek z testovaného odpadního plynu do kultivačního média má za následek pokles hodnoty pH. Po 100 min klesla hodnota pH z hodnoty 7,62 na 6,10. Nejvýraznější pokles pH byl dosažen v prvních 10 až 20 min.



Obr. 20 Závislost hodnoty pH kultivačního média na čase

Kromě zmíněných sledovaných parametrů a hodnot pH bylo provedeno měření vodivosti. Z následného grafu je patrný postupný pokles vodivosti. Vodivost se po celou dobu měřeného časového úseku pohybovala v rozmezí hodnot 2,0 mS/m a 2,2 mS/m.



Obr. 21 Vývoj vodivosti kultivačního média v čase

V rámci experimentální části byly také pozorovány změny v aeračním plynu po průchodu kultivačním médiem. Pro měření změn čase v aeračním plynu byl použit kontinuální analyzátor spalin ABB EL3020. Měřicí rozsahy tohoto analyzátoru jsou v tab. 21. V dalších částech budou podrobněji probrány výsledky měření dalších údajů.

Tab. 21 Rozsah měření použitého analyzátoru spalin

Měřená látka	Rozsah měření
O ₂	0 až 25 % obj.
CO	0 až 1250 mg/m ³
SO ₂	0 až 3000 mg/m ³
CO ₂	0 až 20 % obj.
NO	0 až 1250 mg/m ³

5.1 Analýza dusičnanů v kultivačním médiu

Ke stanovení dusičnanů v kultivačním roztoku byla využita spektrofotometrická metoda měření dusičnanů. Před samotným měřením rozpustnosti dusičnanů v kultivačním médiu byla provedena kalibrace s použitím standardního roztoku.

5.1.1 Kalibrace

K tomuto účelu byly využity následující látky:

- KNO₃
- H₃PO₄
- NH₂C₆H₄SO₂NH₂
- NED dihydrochlorid
- Zn

- Na₂SO₄
- Destilovaná voda

Byl namíchán roztok KNO₃ a destilované vody o koncentraci $8,063 \cdot 10^{-3}$ mol/l. Ten byl dále zředěn na koncentraci $8,063 \cdot 10^{-4}$ mol/l.

Jako vybarvovací činidlo byl využit roztok z kyseliny fosforečné (20 ml), amidu kyseliny sulfanilové (2 g) a NED dihydrochloridu (0,1 g) a destilované vody o celkovém objemu 50 ml.

Redukčním činidlem byl zinek v práškové formě, který byl naředěn síranem sodným. Směs těchto látek byla rozetřena pomocí tloučku v třecí misce. Zinek tvořil 5 % dané směsi.

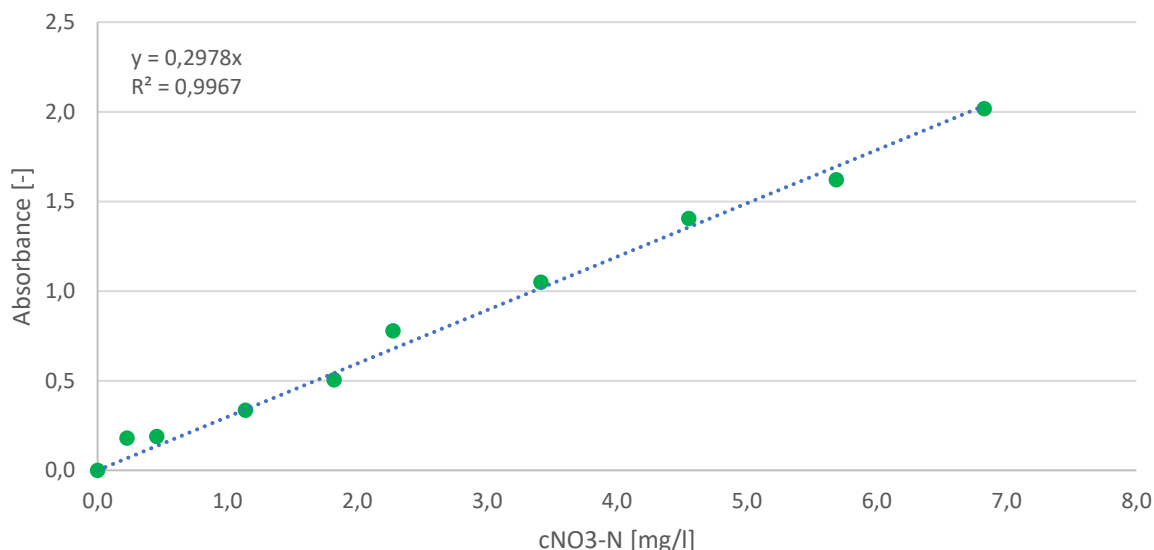
Následně byla vytvořena kalibrační řada pomocí deseti odměrných baněk o objemu 50 ml. Baňky obsahovaly postupně rostoucí obsah rozředěného roztoku dusičnanu draselného o koncentraci $8,063 \cdot 10^{-4}$ mol/l, kyselinu fosforečnou (2,5 ml), vybarvovací činidlo (2 ml), malé množství směsi zinku a síranu draselného a destilovanou vodu.

Z odměrných baněk kalibrační řady byly odebrány vzorky do kyvet s optickou dráhou délky 1 cm. Následně byla na spektrofotometru měřena absorbance světla vlnové délky 550 nm. Naměřená data z odebraných vzorků kalibrační řady jsou v tab. 22.

Tab. 22 Hodnoty absorbance pro vzorky kalibrační řady dusičnanů

Vzorek č.	Objem rozředěného roztoku [ml]	Absorbance_1 [-]	Absorbance_2 [-]	Absorbance_3 [-]
Blank	0	0,002	0,002	0,004
1	1	0,18	0,184	0,181
2	2	0,188	0,188	0,197
3	5	0,339	0,338	0,337
4	8	0,504	0,508	0,509
5	10	0,772	0,785	0,784
6	15	1,053	1,054	1,051
7	20	1,407	1,408	1,407
8	25	1,624	1,626	1,622
9	30	2,011	2,022	2,025

Z naměřených hodnot absorbance byly spočítány průměrné hodnoty a od těchto průměrů byla odečtena průměrná hodnota absorbance čisté vody. Z těchto hodnot a z koncentrací dusíku v jednotlivých vzorcích byla vytvořena závislost na obr. 22.



Obr. 22 Kalibrace dusičnanů - Závislost absorbance na koncentraci NO₃-N

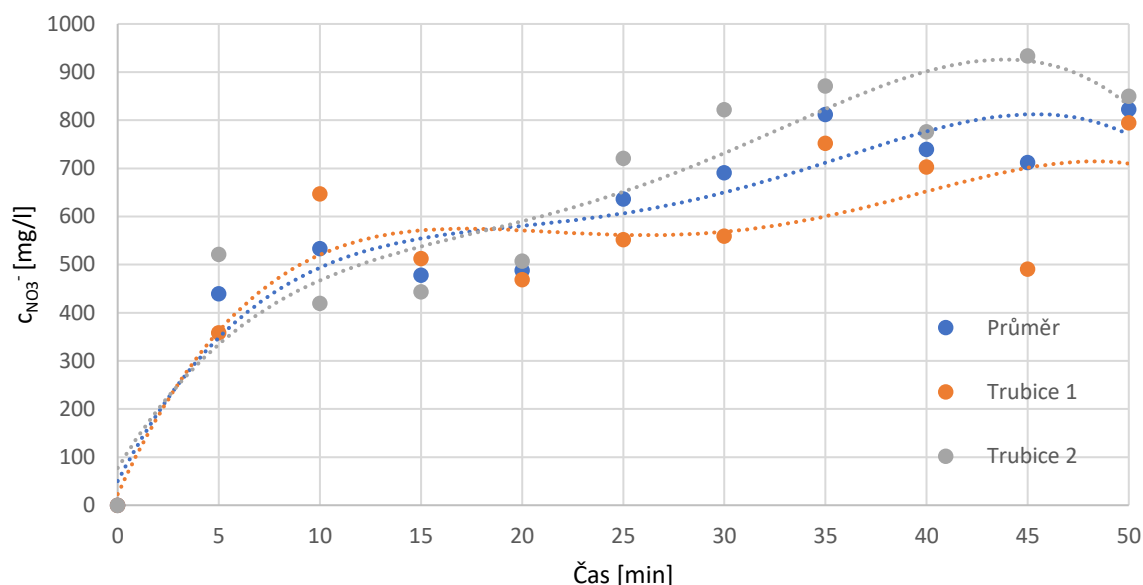
Na základě zobrazené závislosti bylo provedeno určení koncentrace NO₃-N ve vzorcích odebraných z bioreaktoru a následně určena koncentrace dusičnanů. Měření vzorků odebraných z bioreaktoru je popsáno v následující části.

5.1.2 Měření dusičnanů ve vzorcích

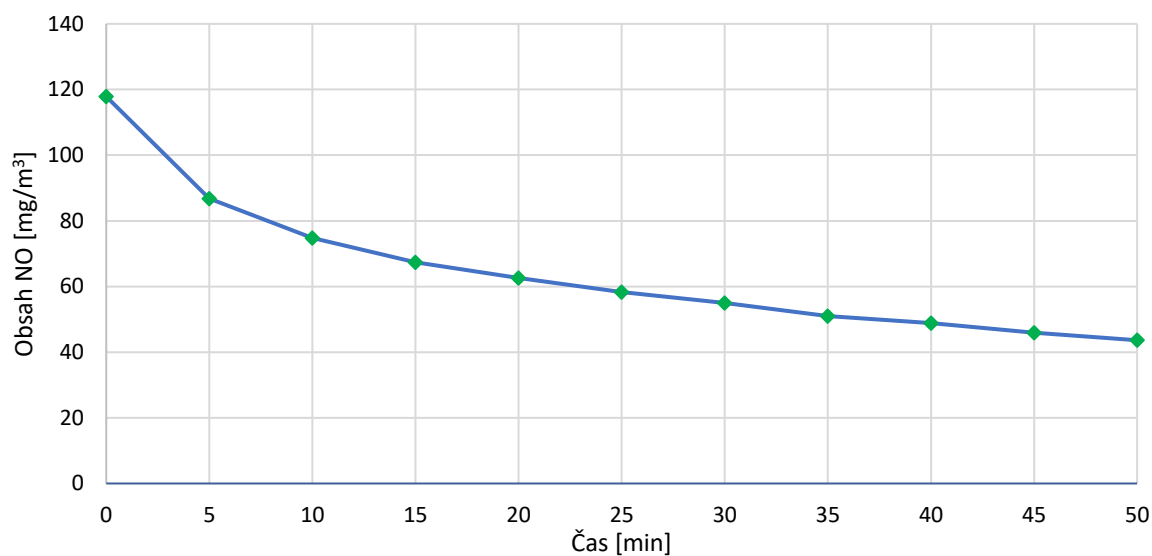
Ke zjištění koncentrace dusičnanů v kultivačním médiu byly stanoveny intervaly odběrů vzorků s délkou 5 minut. V průběhu měření bylo provedeno celkem 10 odběrů do vzorkovnic s objemy 40 ml. Odběry byly prováděny ze dvou trubic bioreaktoru.

Tab. 23 Data z měření koncentrace dusičnanů

Čas měření [min]	Absorbance 1 [-]	cNO ₃ -N [mg/l]	cNO ₃ ⁻ [mg/l]	Absorbance 2 [-]	cNO ₃ -N [mg/l]	cNO ₃ ⁻ [mg/l]	Průměrná cNO ₃ ⁻ [mg/l]
5	0,501	80,920	358,211	0,896	117,788	521,413	439,812
10	0,889	146,115	646,811	0,725	94,866	419,944	533,378
15	0,709	115,859	512,874	0,765	100,193	443,528	478,201
20	0,650	105,935	468,944	0,873	114,699	507,738	488,341
25	0,763	124,775	552,345	1,232	162,915	721,178	636,762
30	0,772	126,380	559,447	1,402	185,688	821,986	690,716
35	1,031	169,974	752,425	1,484	196,820	871,267	811,846
40	0,965	158,800	702,962	1,325	175,346	776,207	739,584
45	0,680	110,841	490,662	1,589	210,923	933,694	712,178
50	1,088	179,599	795,034	1,448	192,030	850,062	822,548



Obr. 23 Vývoj závislosti koncentrace dusičnanů v kultivačním médiu na čase



Obr. 24 Vývoj koncentrace NO v plynu v závislosti na čase

Vzhledem k objemu média, které bylo v bioreaktoru při odběru posledních vzorků, bylo celkově rozpuštěno za 50 min 2,68 g dusičnanů. Na počátku experimentu bylo v bioreaktoru 4,34 litrů média, ale během každého měření byly odebírány vzorky do vzorkovnic o objemu 40 ml. Proto se celkový objem média během experimentu snižoval.

5.2 Analýza dusitanů v kultivačním médiu

Stanovení dusitanů v kultivačním roztoku bylo zajištěno dle normy ČSN EN 26777 [63]. Před měřením rozpustnosti dusitanů v kultivačním médiu byla provedena kalibrace s použitím standardního roztoku.

5.2.1 Kalibrace

K tomuto účelu byly využity následující látky:

- NaNO_2
- H_3PO_4
- N-(1-naftyl)ethylendiamid dihydrochlorid
- 4-aminobenzen-sulfonamid

Byl namíchán roztok kyseliny fosforečné a destilované vody o celkovém objemu 250 ml, kde kyselina fosforečná tvořila 80 % objemu. Tento roztok byl následně desetkrát zředěn do odměrné baňky o objemu 250 ml.

Vybarvovacím činidlem byl roztok namíchaný z prvního připraveného roztoku (100 ml), 4-aminobenzen-sulfonamidu (40 g) a destilované vody, kterou byla doplněna baňka o celkovém objemu 1 000 ml.

Byl připraven roztok dusitanu sodného (sušený 2 hodiny při 105 °C) o objemu 100 ml a koncentraci 100 mg/l. 10 ml tohoto roztoku bylo naředěno v odměrné baňce o objemu 1000 ml.

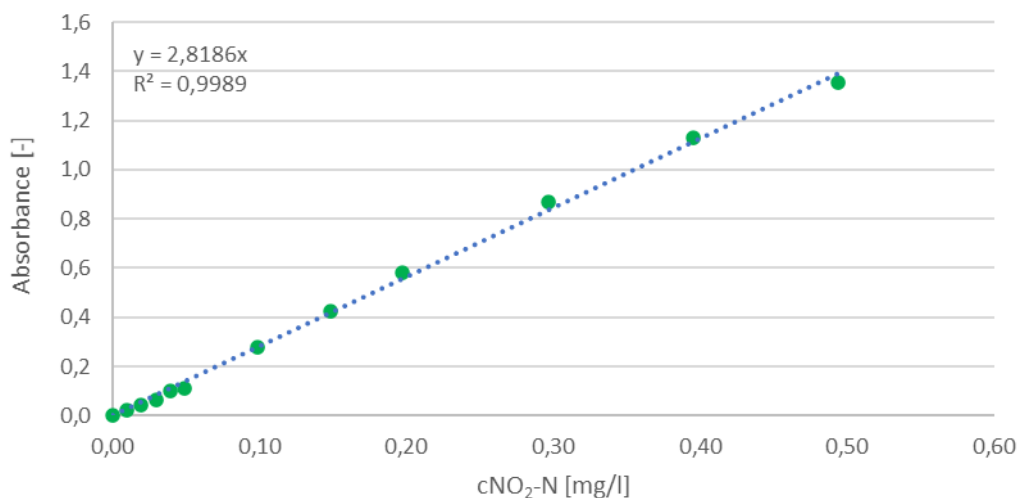
Následně byla vytvořena kalibrační řada pomocí deseti odměrných baněk o objemu 50 ml. Baňky obsahovaly postupně rostoucí obsah roztoku dusitanu sodného o koncentraci 1 mg/l, 1 ml vybarvovacího činidla a destilovanou vodu.

Z odměrných baněk kalibrační řady byly odebrány vzorky do kyvet s optickou dráhou délky 1 cm. Následně byla na spektrofotometru měřena absorpance světla vlnové délky 550 nm. Naměřená data z odebraných vzorků kalibrační řady jsou v tab. 24.

Tab. 24 Hodnoty absorpance pro vzorky kalibrační řady dusitanů

Vzorek	V_{roztoku} NaNO_2 konc. 1mg/l [ml]	Absorbance 1 [-]	Absorbance 2 [-]	Absorbance 3 [-]
1	0,0	0,015	0,015	0,015
2	0,5	0,038	0,037	0,038
3	1,0	0,056	0,056	0,057
4	1,5	0,08	0,079	0,079
5	2,0	0,116	0,114	0,115
6	2,5	0,127	0,127	0,126
7	5,0	0,291	0,293	0,291
8	7,5	0,437	0,439	0,437
9	10,0	0,597	0,599	0,599
10	15,0	0,885	0,885	0,885
11	20,0	1,143	1,145	1,144
12	25,0	1,370	1,370	1,371

Z naměřených hodnot absorbance byly spočítány průměrné hodnoty. Od těchto průměrů byla odečtena průměrná hodnota absorbance čisté vody. Z těchto hodnot a z koncentrací dusíku v jednotlivých vzorcích byla vytvořena závislost na obr. 25.



Obr. 25 Kalibrace dusitanů - Závislost absorbance na koncentraci NO₂-N

Na základě zobrazené závislosti bylo provedeno určení koncentrace dusitanového dusíku ve vzorcích odebraných z bioreaktoru a následně určena koncentrace dusitanů. Měření vzorků odebraných z bioreaktoru je popsáno v následující části.

5.2.2 Měření dusitanů ve vzorcích

Ke zjištění koncentrace dusitanů v kultivačním médiu byly stanoveny intervaly odběrů vzorků s délkou 5 minut. V čase bylo provedeno celkem 10 odběrů do vzorkovnic s objemy 40 ml. Odběry byly prováděny ze dvou trubic bioreaktoru.

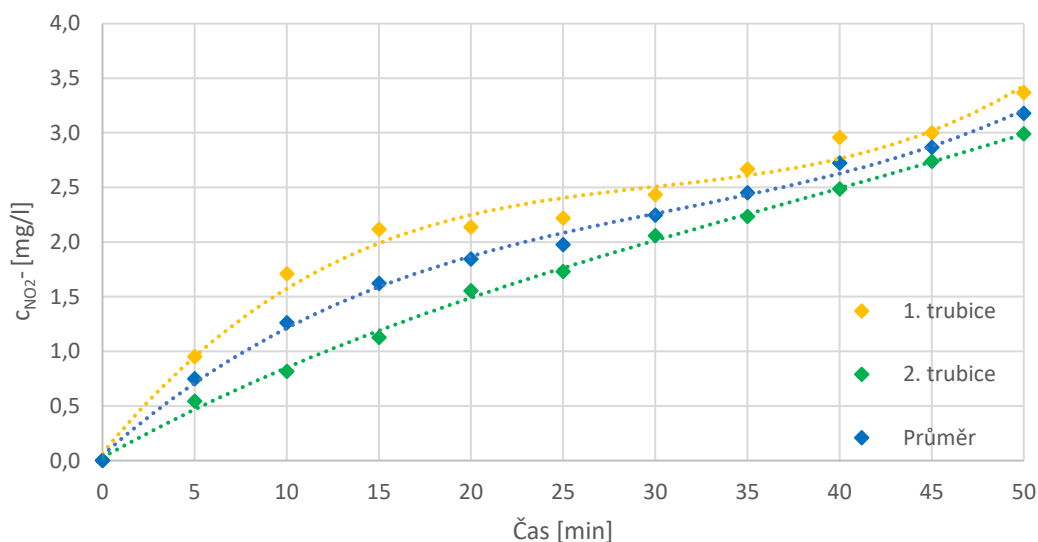
Pro stanovení koncentrace dusitanů byl ze vzorkovnic pipetou odebrán 1 ml vzorku. Ten byl následně přidán do baňky o objemu 50 ml spolu s vybarvovacím činidlem. Po 20 minutách mohlo být provedeno měření absorbance.

Z baňek byl odebrán vzorek, byla jím naplněna kyveta a spektrometrem naměřena absorbance při vlnové délce 550 nm.

Naměřené hodnoty absorbance všech vzorků z trubice 1 a z trubice 2 a získané výsledky jsou uvedeny v tab. 25 a znázorněny v obr. 26.

Tab. 25 Data z měření koncentrace dusitanů

Čas měření [min]	Absorbance 1 [-]	cNO_2^- [mg/l]	$\text{cNO}_2\text{-N}$ [mg/l]	Absorbance 2 [-]	cNO_2^- [mg/l]	$\text{cNO}_2\text{-N}$ [mg/l]	Průměrná cSO_4^{2-} [mg/l]
5	0,020	0,952	0,290	0,013	0,544	0,166	0,748
10	0,033	1,709	0,520	0,017	0,816	0,248	1,262
15	0,040	2,117	0,645	0,023	1,126	0,343	1,622
20	0,040	2,136	0,650	0,030	1,554	0,473	1,845
25	0,042	2,220	0,676	0,033	1,728	0,526	1,974
30	0,045	2,434	0,741	0,039	2,059	0,627	2,246
35	0,051	2,667	0,812	0,042	2,233	0,680	2,450
40	0,057	2,958	0,901	0,046	2,486	0,757	2,722
45	0,058	2,997	0,913	0,050	2,738	0,834	2,868
50	0,061	3,366	1,025	0,055	2,991	0,911	3,179



Obr. 26 Koncentrace dusitanů v kultivačním médiu

Uvedená závislost na obr. 26 dokazuje, že koncentrace dusitanů v kultivačním médiu s časem aerace postupně roste. Po 50 minutách měření dosáhla koncentrace dusitanů v médiu průměrné hodnoty 3,179 mg/l. Celkově tak bylo v kultivačním médiu rozpuštěno 10,4 mg dusitanů.

5.3 Analýza síranů v kultivačním médiu

Koncentrace síranů v zásobní roztoku byla zjišťována pomocí nefelometrického fotometrického stanovení. Ke stanovení síranů v zásobním roztoku byla nejprve provedena kalibrace.

5.3.1 Kalibrace

K tomuto účelu byly využity následující látky:

- $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

- NaCl
- HCl
- Na₂SO₄
- Destilovaná voda

Nejprve byla namíchán roztok na sírany. Do odměrné baňky o objemu 500 ml bylo naváženo 120,004 g chloridu sodného a přidáno 5 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové.

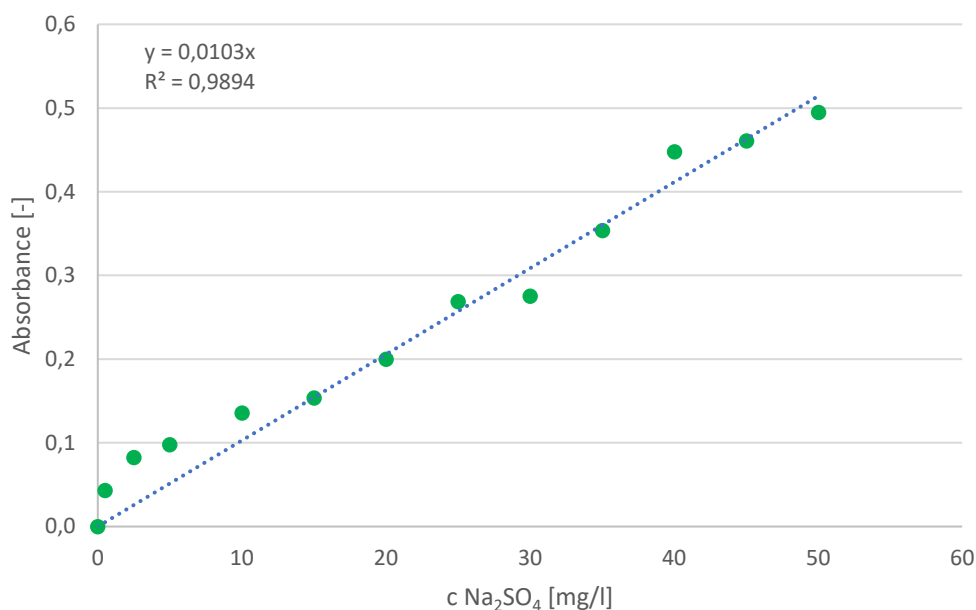
Na₂SO₄ byl sušen za teploty 200 °C a bylo odváženo 0,7395 g. Toto množství bylo převedeno do odměrné baňky o objemu 500 ml.

Do zkumavek bylo naváženo 0,06 g BaCl₂·2H₂O, 1 ml roztoku na sírany a 5 ml vzorku z baňky v kalibrační řadě. Po intenzivním promíchání se nechaly zkumavky několik minut v klidu a pod dalším promíchání byla měřena absorbance při vlnové délce světla 410 nm v kyvetě s optickou dráhou 1 cm. Výsledky měření jsou v tab. 26.

Tab. 26 Hodnoty absorbance pro vzorky kalibrační řady síranů

Vzorek	V _{roztoku} Na ₂ SO ₄ konc. 1g/l [ml]	Absorbance 1 [-]	Absorbance 2 [-]	Absorbance 3 [-]
0	0,000	0	0	0
1	0,025	0,041	0,044	0,044
2	0,125	0,082	0,083	0,083
3	0,250	0,098	0,098	0,097
4	0,500	0,136	0,135	0,136
5	0,750	0,153	0,154	0,154
6	1,000	0,199	0,201	0,2
7	1,250	0,268	0,269	0,269
8	1,500	0,276	0,275	0,275
9	1,750	0,354	0,354	0,353
10	2,000	0,447	0,448	0,448
11	2,250	0,46	0,461	0,462
12	2,500	0,494	0,495	0,495

Z naměřených hodnot absorbance byly spočítány průměrné hodnoty. Od těchto průměrů byla odečtena průměrná hodnota absorbance čisté vody a z těchto hodnot a z koncentrací Na₂SO₄ v jednotlivých vzorcích byla vytvořena závislost na obr. 27.



Obr. 27 Kalibrace sírany – Závislost absorbance na koncentraci Na₂SO₄

Na základě výše uvedené závislosti bylo provedeno určení koncentrace síranů ve vzorcích odebraných z bioreaktoru a následně určena jejich koncentrace. Měření vzorků odebraných z bioreaktoru je popsáno v následující části.

5.3.2 Měření síranů ve vzorcích

K zjištění koncentrace síranů v kultivačním médiu byly stanoveny intervaly odběrů vzorků s délkou 150 vteřin. V čase bylo provedeno celkem 10 odběrů do vzorkovnic s objemy 40 ml. Odběry byly prováděny ze všech tří trubic bioreaktoru.

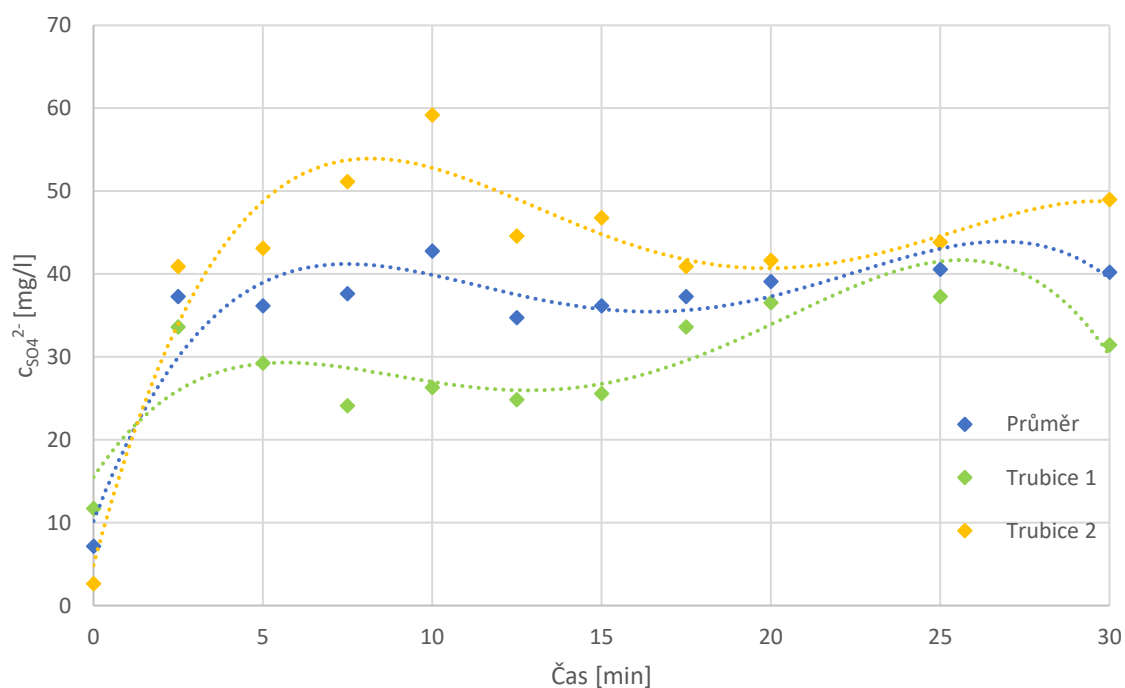
Pro stanovení síranů bylo ze vzorkovnic pipetou odebráno 1,5 ml vzorku, který byl následně naředěn do 50 ml baňky destilovanou vodou.

Z těchto baňek bylo odebíráno 5 ml pipetou do zkumavek. Dále bylo do zkumavek přidáno 0,06 g BaCl₂·2H₂O a 1 ml roztoku na sírany. Zkumavky byly intenzivně promíchány (45 vteřin). Po několika minutách v klidu se směs opět promíchala a bylo provedeno měření absorbance na spektrometru při vlnové délce 410 nm.

Byly měřeny absorbance vzorků z trubice 1 a z trubice 2. Získané výsledky jsou uvedeny v tab. 27 a znázorněny v obr. 28.

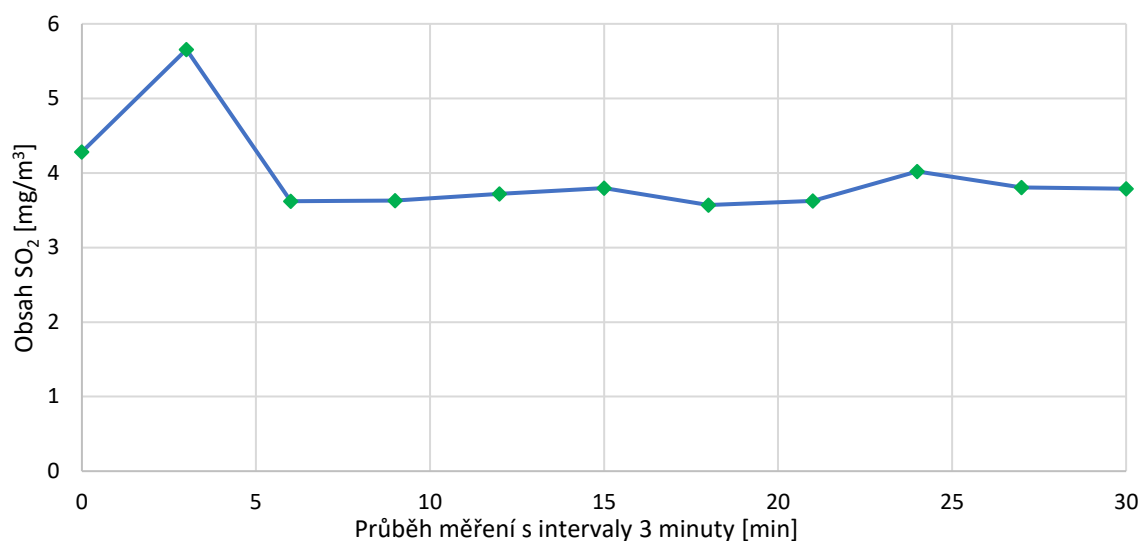
Tab. 27 Data z měření koncentrace síranů

Čas měření [min]	Absorbance 1 [-]	$c_{Na_2SO_4^{2-}}$ [mg/l]	$c_{SO_4^{2-}}$ [mg/l]	Absorbance 2 [-]	$c_{Na_2SO_4^{2-}}$ [mg/l]	$c_{SO_4^{2-}}$ [mg/l]	Průměrná $c_{SO_4^{2-}}$ [mg/l]
2,5	0,0243	49,699	33,610	0,0277	60,503	40,917	37,263
5,0	0,0223	43,217	29,226	0,0287	63,745	43,109	36,167
7,5	0,0200	35,654	24,112	0,0323	75,629	51,146	37,629
10,0	0,0210	38,895	26,304	0,0360	87,514	59,183	42,743
12,5	0,0203	36,734	24,842	0,0293	65,906	44,570	34,706
15,0	0,0207	37,815	25,573	0,0303	69,147	46,762	36,167
17,5	0,0243	49,699	33,610	0,0277	60,503	40,917	37,263
20,0	0,0257	54,021	36,533	0,0280	61,584	41,647	39,090
25,0	0,0260	55,101	37,263	0,0290	64,825	43,839	40,551
30,0	0,0233	46,458	31,418	0,0313	72,388	48,954	40,186



Obr. 28 Koncentrace síranů v kultivačním médiu

Z analyzátoru spalín byly během aerace odpadního plynu přes kultivační médium sbírána data o koncentraci SO_2 v plynu, který prošel kultivačním médiem. Zjištěné hodnoty koncentrace SO_2 jsou na obr. 29.



Obr. 29 Vývoj koncentrace SO₂ v aeračním plynu v čase

Ze složení plynu je patrné, že koncentrace SO₂ je ve stavu před průchodem kultivačním médiem na hodnotě 50 mg.m_N⁻³. Už na začátku měření lze pozorovat, že došlo k výraznému přestupu SO₂ do kultivačního média. Z průměrné hodnoty po 30 minutách měření lze usoudit, že bylo celkově rozpuštěno 131 mg síranů.

5.4 Analýza siřičitanů v kultivačním médiu

Stanovení siřičitanů v zásobním roztoku bylo provedeno pomocí jodometrie. Stejně jako v předchozích případech bylo třeba ke stanovení siřičitanů v kultivačním roztoku provést kalibraci.

5.4.1 Kalibrace

K tomuto účelu byly využity následující látky:

- I₂
- KI
- Na₂S₂O₃·5H₂O
- Na₂CO₃
- K₂Cr₂O₇
- Škrob
- H₂SO₄
- Destilovaná voda

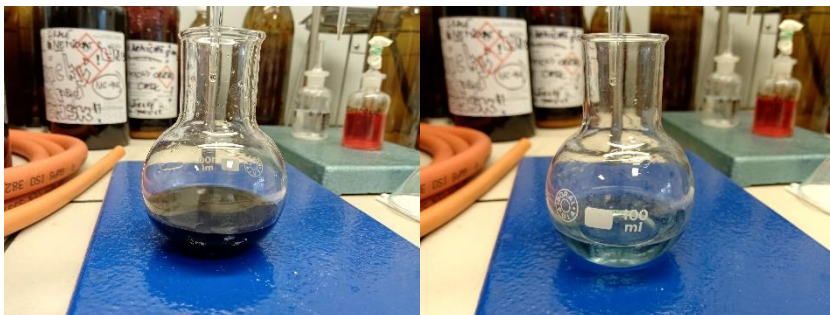
Pro kalibraci byl v první řadě připraven roztok I₂ a KI. Bylo odváženo 25 g KI a toto množství se následně rozpustilo v 50 ml destilované vody. Následně bylo přidáno do zmíněného roztoku 12,6906 g naváženého I₂ a roztok byl převeden do odměrné baňky o objemu 1 000 ml, která byla doplněna destilovanou vodou.

V dalším kroku byl namíchán roztok Na₂S₂O₃·5H₂O. Do odměrné baňky o objemu 1 000 ml bylo rozpuštěno 24,816 g této látky a 0,5 g Na₂CO₃. Uhličitan sodný v roztoku zabraňuje rozkladu thiosíranu sodného. Baňka byla poté doplněna destilovanou vodou.

Škrobový maz byl připraven rozmícháním 1 g naváženého škrobu v 50 ml destilované vody. Potom byla tato směs nalita do 500 ml horké vody, ve které byla rozmíchána.

Cílem kalibrace je stanovení látkové koncentrace odměrných roztoků $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a odměrného roztoku I_2 .

Pro stanovení látkové koncentrace odměrného roztoku $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ byla tímto roztokem naplněna byreta a titrační baňka o objemu 50 ml obsahovala 5 ml destilované vody, 4 ml 2 M roztoku H_2SO_4 , 0,049 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ a 1 g KI. Byla provedena titrace, během které byly do baňky přidány 3 ml škrobového mazu a byl zjištěn objem spotřebovaného roztoku $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ke změně původní barvy do slabě zeleného zbarvení. Změna zbarvení je viditelná na obr. 30. Naměřená data jsou v tab. 28.



Obr. 30 Změna zbarvení obsahu titrační baňky

Tab. 28 Spotřeba roztoku thiosíranu sodného 1

Pořadí titrace	$V_{\text{roztoku Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}$ [ml]
1	10,1
2	10,0
3	9,8
Průměr	9,967

Pro stanovení látkové koncentrace odměrného roztoku I_2 byla naplněna roztokem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ byreta a titrační baňka obsahoval 25 ml roztoku I_2 . Během titrace bylo přidáno 5 ml škrobového mazu. Titrace byla prováděna do kompletního odbarvení roztoku. Původní barva roztoku I_2 je viditelná na obr. 31. Naměřená data jsou v tab. 29.



Obr. 31 Původní zbarvení roztoku I_2

Tab. 29 Spotřeba roztoku thiosíranu sodného 2

Pořadí titrace	V _{roztoku Na₂S₂O₃·5H₂O} [ml]
1	24,2
2	24,5
3	24,0
Průměr	24,233

Tato data byla využita v dalším kroku ke zjištění obsahu siřičitanů v kultivačním roztoku.

5.4.2 Měření siřičitanů ve vzorcích

Ke zjištění hodnot siřičitanů v kultivačním médiu byly stanoveny intervaly odběrů vzorků s délkou 150 vteřin a po 20 minutách byly intervaly prodlouženy na pětiminutové. V čase bylo provedeno celkem 10 odběrů do vzorkovnic s objemy 40 ml. Poslední měření bylo provedeno po 30 minutách od spuštění experimentu.

Do titrační baňky bylo odpipetováno 1,5 ml vzorku. Následně bylo do titrační baňky přidáno 80 ml destilované vody, 50 ml odměrného roztoku jódu a 5 ml roztoku kyseliny chlorovodíkové. Takto připravený roztok byl zazátkován a byl ponechán ve tmě po dobu 10 minut.

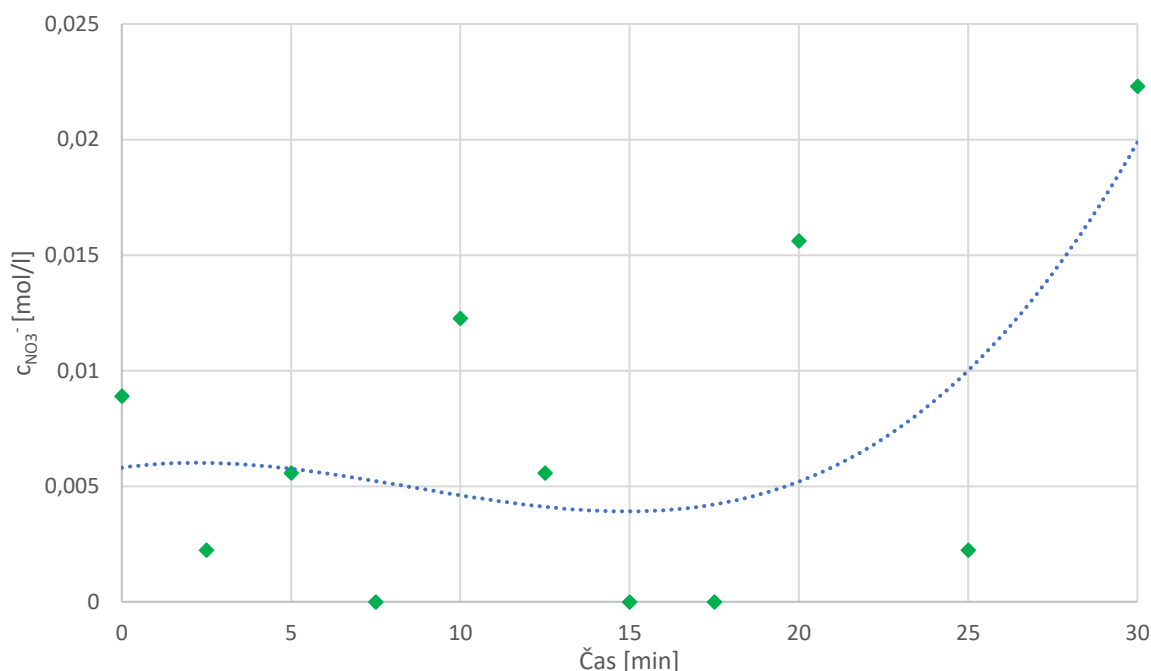
Poté byl do zmíněného roztoku pomocí byrety dávkován thiosíran sodný do světle žlutého zbarvení. Následně bylo přidáno 5 ml škrobového mazu. Následkem toho roztok získá tmavě modré zbarvení. Dále byl přidáván thiosíran sodný až do celkového odbarvení roztoku. Dle celkového množství spotřebovaného thiosíranu sodného k dosažení odbarvení roztoku bylo poté možné stanovit výslednou koncentraci siřičitanů v odebraných vzorcích. V následující tabulce jsou data, která byla v důsledku zmíněného postupu stanovení koncentrace siřičitanů získána.

Tab. 30 Naměřené hodnoty spotřeby thiosíranu sodného a výsledné koncentrace siřičitanů

Vzorek	Čas měření [min]	Spotřeba thiosíranu sodného [ml]	Koncentrace SO ₃ ²⁻ [mol.l ⁻¹]
0	0	48,2	0,0089
1	2,5	48,4	0,0022
2	5	48,3	0,0056
3	7,5	48,9	0,0000
4	10	48,1	0,0123
5	12,5	48,3	0,0056
6	15	48,5	0,0000
7	17,5	48,6	0,0000
8	20	48	0,0156
9	25	48,4	0,0022
10	30	47,8	0,0223

Z naměřených dat byl následně sestaven graf závislosti, který je zobrazen níže (obr. 32). Siřičitanů bylo celkově v kultivačním médiu rozpuštěno po 30 minutách 0,82 mg. Naměřená

koncentrace siřičitanů je v porovnání se sírany podstatně menší. Pravděpodobně je to způsobeno tím, že siřičitany nejsou konečným produktem oxidace, ale dále oxidují na sírany.



Obr. 32 Koncentrace siřičitanů v kultivačním médiu

5.5 Analýza uhličitanů v kultivačním médiu

Stanovení uhličitanů v zásobním roztoku bylo provedeno pomocí titrace. Stejně jako v předchozích případech bylo třeba ke stanovení uhličitanů v kultivačním roztoku provést kalibraci.

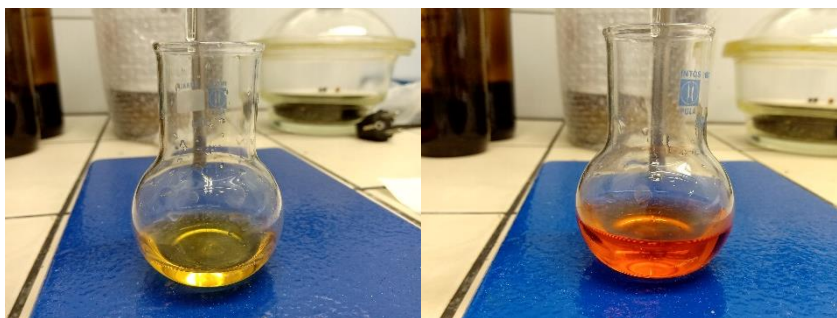
5.5.1 Kalibrace

K tomuto účelu byla využita kyselina chlorovodíková. Do odměrné baňky o objemu 1 000 ml bylo pipetou odměřeno 8,88 ml a zbytek byl doplněn destilovanou vodou. Takto vznikl 0,1 M roztok kyseliny chlorovodíkové.

Následně byl namíchán roztok uhličitanu sodného (odváženo 0,5003 g) a destilované vody o do odměrné baňky o objemu 100 ml.

Roztok kyseliny chlorovodíkové byl v dalším kroku odměřen do byrety. Do titrační baňky bylo odměřeno 10 ml roztoku uhličitanu sodného a byly přidány 2 kapky methylovaného oranžového.

Postupně byl z byrety odpouštěn roztok kyseliny chlorovodíkové do titrační baňky. Titrace byla prováděna do doby, než roztok v baňce změnil barvu z oranžové na červenou. Tato změna je zobrazena na obr. 33.



Obr. 33 Změna barvy při titraci

Titrace byla provedena třikrát a byly zjištěny objemy roztoku kyseliny chlorovodíkové (tab. 31), které vedly ke změně zmíněné barvy.

Tab. 31 Hodnoty objemů roztoku HCl pro stanovení koncentrace uhličitánů

Vzorek	V _{roztoku HCl} [ml]
1	9,2
2	9,2
3	9,3

Zjištěné hodnoty byly využity při zjišťování koncentrace uhličitánů ve vzorcích kultivačního média odebraných z bioreaktoru.

5.5.2 Měření uhličitánů ve vzorcích

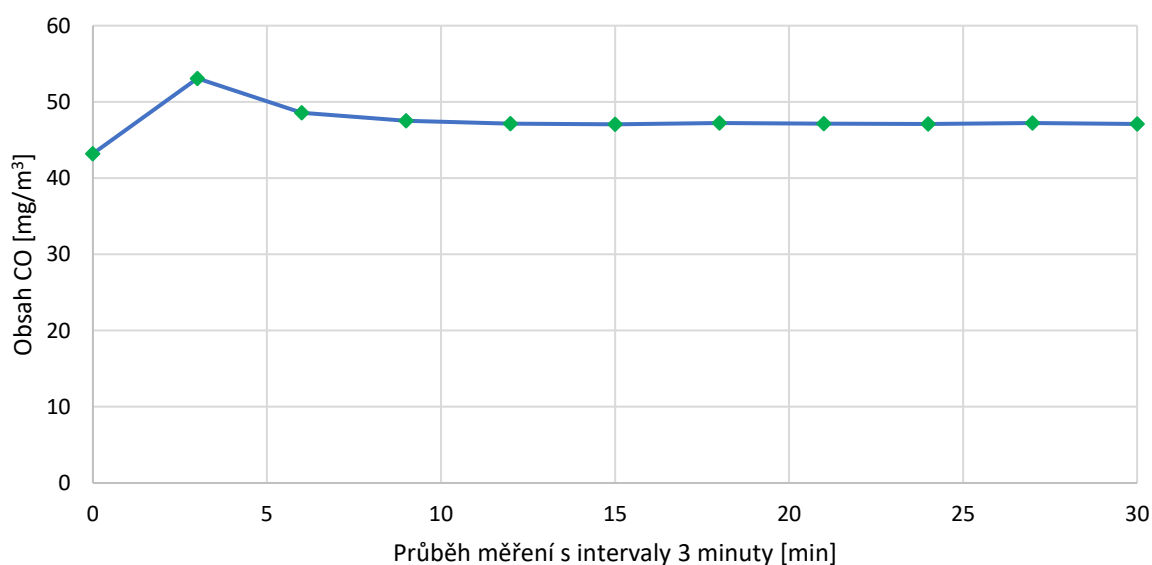
K zjištění koncentrace uhličitánů v kultivačním médiu byly stanoveny intervaly odběrů vzorků s délkou 150 vteřin a po 20 minutách byl tento interval prodloužen na 5 minut. V čase bylo provedeno celkem 10 odběrů do vzorkovnic s objemy 40 ml. Odběry byly prováděny ze všech tří trubic bioreaktoru a poslední měření bylo provedeno po 30 minutách od spuštění experimentu.

Pomocí titrace byly vzorky otestovány na obsah uhličitánů a bylo dosaženo spotřeby roztoku kyseliny chlorovodíkové, která se v čase téměř neměnila. Průměrná spotřeba roztoku kyseliny chlorovodíkové byla 2,1 ml. Zjištěné hodnoty během experimentu jsou na dalším grafu.

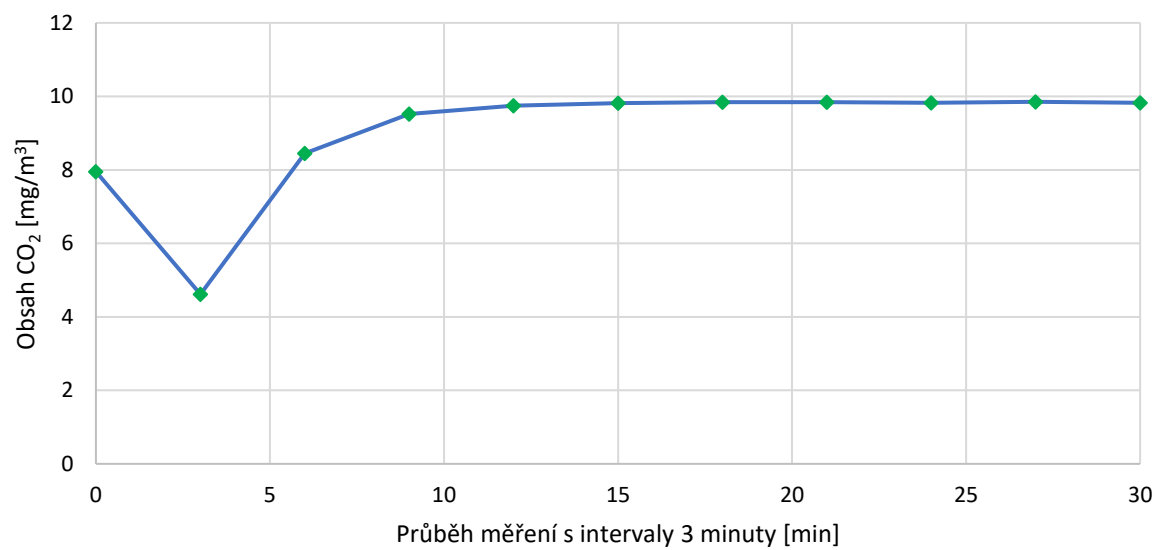
Tab. 32 Vývoj hodnot spotřebovaného roztoku HCl v čase

Čas měření [min]	Spotřeba roztoku HCl [ml]
0,0	2
2,5	2
5,0	2
7,5	2
10,0	2
12,5	2
15,0	2
17,5	2
20	3
25	2
30	2

Ze spotřeby roztoku HCl lze vyvodit, že se kultivační médium v krátkém čase nasýtilo uhličitany a dále tak nebylo možné, aby se jejich koncentrace v médiu dále navyšovala. Koncentrace uhličitánů v kultivačním médiu byla stanovena pro průměrnou spotřebu roztoku HCl 2,1 ml na $1,138 \text{ g.l}^{-1}$. Ve srovnání s vývojem koncentrace CO a CO₂ z analyzátoru spalin na obr. 34 a obr. 35 je patrné, že se koncentrace uhličitánů po několika minutách stabilizuje.



Obr. 34 Závislost koncentrace CO na čase v aeračním plynu



Obr. 35 Závislost koncentrace CO₂ na čase v aeračním plynu

6 ZHODNOCENÍ ZÍSKANÝCH VÝSLEDKŮ

Na základě informací, které byly uvedeny v předložené diplomové práci, lze usoudit, že řasy mají rozsáhlé možnosti uplatnění v řadě oblastí, jako je potravinářský nebo farmaceutický průmysl či zemědělství. V závislosti na kultivovaném druhu a kultivačních podmínkách lze odhadnout výsledné složení vyprodukované biomasy. Jednotlivé druhy řas se liší svým složením produkované biomasy i nároky na jejich prosperitu. Podle cíleného bioproduktu jsou tak vybírány kultivované druhy a určovány kultivační podmínky, které se snaží kopírovat optimální podmínky pro kultivaci zvoleného druhu řas. Výběrem vhodných druhů a stanovením vyhovujících kultivačních podmínek tak lze maximalizovat výnosy biomasy a požadovaných bioproduktů. Biomasy lze využít přímo jako palivo, hnojivo nebo krmivo pro zvířata. Krmiva mají legislativně stanovené limity pro koncentrace těžkých kovů. Proto záleží na tom, z jakého provozu by byl využíván odpadní plyn a jaké by byly ve výsledné kultivované biomase koncentrace těchto polutantů [1], [3]. Řasy jsou totiž schopny vázat řádově i desítky miligramů těžkých kovů na gram biomasy, ale legislativně (Nařízení komise (EU) č. 1275/2013) jsou tyto limity řádově v miligramech na kilo biomasy [4]. Těžké kovy mají negativní dopad na zdraví. Například u ryb byl prokázán negativní efekt na jejich růst při koncentraci rtuti $2,6 \cdot 10^{-4}$ mg/l vody. Mezi bioprodukty, které by mohly být v návaznosti na kultivaci řas získány, patří např. bílkoviny, lipidy, sacharidy nebo karotenoidy nebo také energeticky hodnotné produkty, jako je bionafta nebo vodík [1], [64].

Vzhledem k množství odpadních plynů, které se každoročně uvolní do atmosféry, je na místě uvažovat o řasách jako o jedné z možných metod k zachycování a odstraňování nežádoucích látek z těchto plynů. Představují ekologický a dlouhodobě udržitelný způsob nakládání se spaliny v porovnání s dalšími technikami [17]. Kumulativně navíc každý rok globálně vzrůstá množství uvolněných skleníkových plynů a ekosystémy tak čelí rostoucímu ohrožení. Koncentrace CO_2 dosáhla v květnu 2021 rekordní hodnoty, která přesahovala 417 ppmv a na základě historického vývoje a prognóz bude dále tato koncentrace v důsledku antropogenních vlivů dále vzrůstat. Za posledních 10 let roste v průměru o 2 ppmv za rok [14], [15].

Pro řasy je CO_2 nezbytný k jejich růstu a pro řadu druhů má i jeho vyšší koncentrace, než jaká je běžná v atmosférických podmínkách, příznivý dopad na jejich růst. Jejich využitím by tak došlo k redukci emisí CO_2 (v roce 2018 bylo uvolněno do atmosféry přes 36 Gt) a zároveň k produkci biomasy a bioproduktů. Došlo by také k redukci nákladů na kultivaci řas, protože by nebylo nutné CO_2 ke kultivaci nakupovat. Jsou schopny se vypořádat i s dalšími složkami, které odpadní plyny běžně obsahují a účinně je z plynů odstraňovat. Jedná se o plynné polutanty, jako jsou SO_x nebo NO_x nebo také těžké kovy (např. As, Cd, Hg nebo Pb) [15], [20].

Největšími producenty odpadních plynů jsou podniky pro produkci energie, železa a oceli a cementu. Dohromady tyto podniky produkují 40 % globálních emisí CO_2 . Z toho důvodu je vhodné zaměřit pozornost na využití odpadních plynů ke kultivaci řas právě z těchto typů provozů [2].

V České republice tvoří emise z energetického sektoru necelých 40 % celkových emisí skleníkových plynů. Významným zdrojem jsou v této oblasti uhelné elektrárny a spalovny odpadů. Z komunálních odpadů bylo 12 % využito k energetickým účelům a tento podíl by se měl do roku 2035 navýšit na 25 %. Ze spalování uhlí potom je přímo v České republice získáváno téměř 50 % elektřiny a v budoucích letech budou uhelné elektrárny i nadále významným zdrojem energie a to i přes predikovaný pokles jejich podílu na celkové produkci energie. Uhlíková komise doporučila ukončení provozu uhelných elektráren v ČR v roce 2038 [15], [23], [65].

Produkce cementu se celosvětově podílí 5 % na produkci CO₂. V roce 2018 byly vyrobeny 4 miliardy tun cementu a jeho produkce bude v následujících letech dále růst. V České republice bylo vyprodukováno při výrobě cementu 3,8 mil. tun CO₂. Vzhledem k rostoucí poptávce po cementu v ČR i v zahraničí se jeví jako vhodná možnost zaměřit se na využití odpadního plynu z těchto provozů a v budoucnosti se snažit kultivací řas emise CO₂ zredukovat. Oproti aktuálnímu množství cementu se totiž dle odhadů produkce cementu ve světě zvýší o 20 % do roku 2050 [15], [32].

Ve světě vzrůstá také produkce oceli, i když v ČR v posledních letech naopak klesá. Oproti roku 2018 se vyrobilo v ČR v roce 2019 o 8 % oceli méně. V EU produkce dosahovala v roce 2019 158 mil. tun oceli. Na každou tunu oceli vznikne při její produkci přibližně stejné množství CO₂. Jedná se tak o významný zdroj tohoto plynu a i když v rámci ČR produkce klesá, celosvětově je stále potřeba emise z těchto zařízení redukovat. Kultivací biomasy by z těchto provozů kromě oceli vzešly další hodnotné produkty [15], [37].

Složení odpadních plynů se liší v závislosti na jejich zdroji. Mají odlišné koncentrace plyných polutantů (např. CO₂, N₂O nebo SO_x) i dalších látek (např. těžké kovy). Jednotlivé druhy řas se liší svými nároky na kultivační prostředí a schopností tolerovat koncentrace látek, které jsou v odpadních plynech přítomné. V teoretické části diplomové práce byl dopad vlastností spalin na kultivační proces podrobněji popsán. Většině druhů řas vyhovují teploty mezi 15 °C a 30 °C. Odpadní plyny mají však teplotu podstatně vyšší a při aeraci bioreaktoru by tak docházelo ke zvyšování teploty kultivačního média nad pro buňky řas snesitelnou mez. To by v důsledku znamenalo úmrtí buněk. Je proto nutné uvažovat o předřazení tepelného výměnku ke snížení teploty spalin před využitím spalin ke kultivaci. Díky nižší teplotě spalin potom bude výsledná teplota v bioreaktoru nižší a výběr kultivovaného druhu nebude tolik závislý na teplotě [39], [40]. Druhou možností by bylo omezit výběr kultivovaných řas na ty, které jsou adaptovány na podmínky s vyššími teplotami. Řada druhů je schopna růst v podmínkách s teplotou vyšší než 30 °C. Například *Chlorella sp. T-1* je schopna vysokých přírůstků biomasy i za teplot okolo 40 °C a *Cyanidium caldarium* prokázala schopnost růst i za teploty okolo 60 °C [41], [42].

Stejně jako teplota má i složení aeračního plynu významný dopad na kultivaci řas. CO₂ je nedílnou součástí fotosyntetického procesu. Bez něj by nebyla možná. Koncentrace CO₂ v atmosféře není k dosažení maximální rychlosti růstu dostatečná a řasy vykazují pozitivní reakci na jeho zvýšenou koncentraci v aeračním plynu. Každý druh ale reaguje na zvýšenou koncentraci odlišně. Koncentrace, které u jednoho druhu znásobí přírůstky biomasy, může mít pro další druh naopak letální účinky. Řasa *Nannochloropsis oculata* špatně snáší už koncentraci CO₂ okolo 5 %. Na druhou stranu *Cyanidium caldarium* dokáže snášet i koncentraci 100 % CO₂ v aeračním plynu [41], [46]. Koncentrace CO₂ také ovlivňuje hodnotu pH, které má vliv na metabolismus buněk a výsledné složení biomasy. Pokud je prostředí pro buňky příliš alkalické nebo acidické, dochází k jejich limitaci a případně také úmrtí. Většina kultivovaných mikrořas má požadavky na pH mezi 6 a 10. Zvýšená koncentrace CO₂ v plynu se projeví snížením pH a pokud by došlo k překročení hodnoty pH, která je v daném kultivačním procesu nezbytná pro zachování rychlosti růstu a složení biomasy, bylo by potřeba buď snížit rychlost aerace, zvětšit velikost bublin nebo pH média zvýšit pomocí zásad [48]. V reakci na nedostatek CO₂ by řasy začaly spotřebovávat z média další zdroje uhlíku (např. bikarbonáty) a hodnota pH by začala naopak růst [1]. U NO_x bylo zjištěno, že většina druhů řas dokáže růst v podmínkách, kdy je jejich koncentrace v aeračním plynu 150 ppmv. Vlivem SO_x může hodnota pH klesnout až na hodnotu 2,5. Což je pro většinu druhů smrtící.

Chlorella vulgaris je schopná růstu při koncentraci SO_x 177 ppmv, *Scenedesmus obliquus* vykazuje schopnost přírůstků biomasy i při koncentraci SO_x v aeračním plynu 200 ppmv [50], [51]. V teoretické části diplomové práce byla také probírána schopnost řas využívat a odstraňovat ze spalin těžké kovy. Bylo prokázáno, že do určité koncentrace mají těžké kovy i pozitivní dopad na růst biomasy v porovnání s aeračním plynem bez přítomnosti těchto prvků. Dle koncentrace kovů v odpadních plynech lze následně určit druh řasy, který se vyznačuje nejlepší schopností biosorpce kovů, které jsou v daném plynu zastoupeny v nejvyšších koncentracích. Bylo dokázáno, že řasa *Chlamydomonas reinhardtii* je schopná z média odstraňovat i rtuť, která je obvykle pro organismy toxická už v nízké koncentraci. Tato řasa je však schopná na 1 gram biomasy odstranit 72,2 mg tohoto těžkého kovu. *Chlorella vulgaris* je zase schopna účinně odstraňovat chrom (140 mg na 1 g biomasy) [53], [55].

Dále byly v diplomové práci uvedeny možnosti kultivace a porovnání výhod a nevýhod jejich použití. Byly zmíněny otevřené a uzavřené kultivační systémy. Bylo uvedeno dělení bioreaktorů dle různých kritérií a podle nich byl definován bioreaktor, na kterém probíhala experimentální část diplomové práce. Na základě uvedených rozdělení byl definován jako aerobní, vsádkový, pneumaticky míchaný a tubulární typ. Tubulární tvar byl modifikován do zploštělé podoby, aby tak bylo docíleno efektivnějšího využití světelného zdroje byl minimalizován vliv vzájemného stínění buněk řas. V experimentálním bioreaktoru byly využity tři vzájemně propojené trubice tohoto tvaru [56], [57].

V diplomové práci bylo zpracováno schéma experimentálního zařízení. K aeraci byly využity spaliny, které byly před přivedením do bioreaktoru smíchány s kyslíkem. Tento krok byl nezbytný kvůli zamezení průběžné oxidace sloučenin v takové nádobě se spalinami. Bylo také navrženo schéma regulačního obvodu pro osvětlení bioreaktoru. Aby byly zajištěny požadované přírůstky biomasy a také její složení, je třeba zajistit buňkám světlo s dostatečnou intenzitou. Důležitá je také vlnová délka světla, která má vliv na složení biomasy. Fotosynteticky aktivní záření je v rozmezí vlnových délek 400 nm a 700 nm. Každá složka buňky reaguje různě na odlišné vlnové délky světla. Například chlorofyl a dokáže nejlépe využívat světlo o vlnových délkách 440 nm a 675 nm. Oproti tomu β -karoten zase lépe reaguje na vlnovou délku 475 nm. Dle preferovaného produktu je tak na místě uvažovat o zdroji světla, který maximalizuje výnosnost daného bioproduktu. Kromě zmíněných požadavků na světelný zdroj je důležitá taky frekvence světla. Buňky se totiž během kultivace pohybují bioreaktorem částmi, na které dopadá různá intenzita světla. Byl prokázán pozitivní efekt tohoto jevu na metabolismus buněk a i na základě tohoto mechanismu lze ovlivnit složení biomasy. *Chlorella pyrenoidosa* vykazuje prokazatelně vyšší přírůstky biomasy při frekvenci světla 100 Hz [45], [59].

V experimentální části diplomové práce byly měřeny změny vlastností a složení kultivačního média pro kultivaci řas v bioreaktoru vlivem aerace spalinami. Byla sledována rozpustnost některých látek (dusičnanů, dusitanů, síranů, siřičitanů a uhličitanů) v kultivačním médiu. Musí dojít k rozpouštění těchto látek v kultivačním médiu, aby řasy mohly tyto látky úspěšně z odpadních plynů odstraňovat. Byla proto sledována rychlost, s jakou jsou látky schopny se v daném kultivačním médiu rozpustit. Byly uvedeny možnosti sterilizace kultivačního média a vnitřních částí bioreaktoru před samotným začátkem kultivace. V případě experimentů v rámci této diplomové práce tyto úkony nebyly provedeny, protože během experimentů nebyly řasy kultivovány. Bylo použito pouze médium pro kultivaci řas bez přítomnosti inokula řasové kultury. Před započítáním experimentálního měření byl bioreaktor

naplněn destilovanou vodou. Ta byla následně vypuštěna a do bioreaktoru bylo přivedeno kultivační médium [45].

Byly odebrány vzorky kultivačního média ze dvou trubic bioreaktoru v několikaminutových časových intervalech. Vlivem odlišných rozpustností látek se změny koncentrací v kultivačním médiu projevují různou rychlostí. Proto byly koncentrace látek měřeny v různých časových intervalech, které byly stanoveny na základě předběžného zkušební experimentu z údajů z analyzátoru spalin.

Měřená hodnota pH se v čase postupně stabilizovala na hodnotě 6,10 z původních 7,62. Tento pokles byl zapříčiněn postupným rozpouštěním látek kyselé povahy do kultivačního média. Bližší vliv daných látek na pH (např. CO₂ nebo SO_x) byl podrobněji popsán v teoretické části této práce. Vodivost média se za dobu měření pohybovala v rozmezí hodnot 2,0 a 2,2 mS/m.

Pro dusičnany byla stanovena celková doba měření 50 min s pětiminutovými intervaly odběrů vzorků. Po uplynutí této doby byla koncentrace dusičnanů v médiu přes 800 mg/l. Naopak analyzátor spalin zaznamenal pokles koncentrace NO ze 120 mg/l na hodnotu okolo 40 mg/l. Lze tak usoudit, že v daných experimentálních podmínkách probíhal přestup dusičnanů do média lehce a byly by tak rychle dostupné buňkám k využití. Co se týče možností kultivovaných druhů, v teoretické části bylo zmíněno, že většině řas se v podobných podmínkách daří dobře. Dusík je makroživinou a buňky ho proto potřebují ve velkém množství. Většina řas dobře snáší koncentraci 150 ppmv NO_x v aeračním plynu. V experimentálním aeračním plynu byla koncentrace NO_x 149,4 ppmv. Proto by pro většinu řas neměl daný aerační plyn představovat problém. *Chlorella sorokiniana* dosahuje vysoké efektivity denitrifikace i při čtyřnásobné koncentraci NO_x a *Dunaliella tertiolecta* zvládá růst i při koncentraci 1 000 ppmv NO_x v aeračním plynu [41], [51].

U dusitanů byla stanovena celková doba měření také na 50 min s pětiminutovými časovými rozestupy mezi jednotlivými měřeními. Koncentrace dusitanů v kultivačním médiu vzrostla za dobu měření na 3,2 mg/l. Docházelo tak k postupnému sycení média dusitany, které by tak v případě kultivace byly z odpadních plynů odstraňovány. V porovnání s dusičnany je však rozpustnost dusitanů velmi nízká. Pokud by bylo třeba rozpustnost sloučenin dusíku zvýšit, bylo by vhodné uvažovat přidání do kultivačního média chelát kovu, který dokáže jejich rozpustnost v médiu navýšit.

U síranů byl zvolen časový rozsah 30 min s intervaly mezi jednotlivými měřeními 2,5 min. SO₂ se vyznačuje vysokou mírou rozpustnosti ve vodním prostředí. Při měření došlo k rychlému nárůstu koncentrace v prvních minutách měření a v následně se začaly hodnoty pohybovat okolo koncentrace 40 mg/l. Tuto hodnotu lze dát do souvislosti s hodnotou pH, kdy postupně klesala a stabilizovala se na hodnotě 6,10. Toto pH vyhovuje většině druhů řas a proto by nemělo být využití síranů buňkami řas představovat žádný problém.

Sířičitany byly měřeny v časových intervalech 2,5 min s celkovou délkou 30 min. Jejich koncentrace se v čase zvyšovala, ale oproti koncentraci síranů bylo jejich celkové zjištěné množství v médiu velmi nízké. Poslední zjištěná hodnota 30 min po zahájení experimentu byla 0,02 mg/l. V porovnání se sírany se jedná o řádově nižší hodnotu.

Co se týče uhličitánů, bylo měření prováděno po dobu 30 min s intervaly 2,5 min. Z naměřených údajů lze odvodit, že se médium velmi rychle nasýtilo uhličitany a tato hodnota se už dále nezvyšovala. Tomu odpovídají také průběhy koncentrací CO a CO₂ z analyzátoru spalin, kdy se koncentrace CO₂ v odpadním plynu ustálila na koncentraci 10 mg/m³ (9,42 mg/mN³) a koncentrace CO se stabilizovala na 47 mg/m³ (42,91 mg/mN³). Médium se

uhličitany nasytilo po krátké době, takže v případě, že by v bioreaktoru byly kultivovány řasy, měly by dostupný zdroj uhlíku. Podle toho, jak rychle by ho z média spotřebovávali, by následně docházelo k dalšímu sycení média CO_2 .

7 ZÁVĚR

V předložené diplomové práci byly uvedeny největší zdroje emisí CO_2 , rozdělení těchto zdrojů dle sektorů v globální měřítku a v rámci České republiky. Byly zde uvedeny parametry odpadních plynů, které mají na kultivované řasy vliv, ovlivňují kvalitu i množství vyprodukované biomasy a potenciálních bioproduktů. Dále byl vytvořen schématický náčrt experimentálního zařízení (bioreaktoru s možností variabilního nastavení parametrů experimentu včetně intenzity aerace použitým plynem v kolonách bioreaktoru, který umožňuje experimentální testy) a návrh regulačního obvodu osvětlení bioreaktoru. Byly probrány vlivy osvětlení na růst buněk a kvalitu biomasy. V experimentální části potom byly měřeny a sledovány rozpustnosti sledovaných plyných složek odpadního plynu v čase.

V úvodní části diplomové práce byly identifikováni největší přispěvatelé emisí CO_2 v celosvětovém měřítku dle států a dále dle typů zdrojů. Dále také v rámci jednotlivých sektorů v rámci České republiky. Byly také uvedeny další složky spalin vznikající z těchto zdrojů a bylo kvantifikováno jejich množství. Jako největší emitent CO_2 byl podle získaných informací sledován energetický sektor, dále produkce cementu a výroba železa a oceli [2].

Další část práce byla věnována vlivům vlastností spalin na kultivaci řas. Bylo zde uvedeno, jaký může mít vliv teplota, CO_2 , pH, NO_x , SO_x nebo těžké kovy. Většina druhů řas roste nejlépe v rozsahu teplot 15 °C a 30 °C. Spaliny mají však teploty vyšší a proto je nutné je před vstupem do bioreaktoru ochladit na požadovanou teplotu. Dojde tak ale k překročení rosného bodu spalin a je proto potřeba počítat s tím, že ve výměníku dojde ke kondenzaci vodních par. Pro případ, že by mohlo dojít k náhlému vzrůstu teploty během kultivace (ať už následkem nehody, nevhodného chlazení nebo v důsledku intenzity osvětlení), je vhodné vybrat ke kultivaci takový druh řasy, který bude schopný nestandardní provozní situaci přežít a vydrží i vyšší teploty. Předejde se tak možnosti, že by došlo k úmrtí buněk a tím pádem ke ztrátě produktů. Například řasa *Chlorella KR-1* se vyznačuje schopností vysokých přírůstků biomasy i při teplotě okolo 40 °C [39], [40], [42]. U CO_2 bylo zmíněno, že řasám vyhovuje prostředí se zvýšenou koncentrací tohoto plynu. Proto se při aeraci vzduch o tuto složku obohacuje, aby bylo dosaženo vyšších výnosů. Každému druhu vyhovují jiné koncentrace a na rozdílné koncentrace reagují odlišnými způsoby. Některé druhy jsou schopny tolerovat i 100 % koncentraci CO_2 v aeračním plynu. Hodnota pH je pro většinu druhů optimální mezi 6 a 10. Každý druh má jiné preference. Hodnotu pH ovlivňují látky, které se v médiu rozpouštějí. Pokud by se hodnota pH dostala mimo toleranční pásmo, může se do média přidávat přísada, která pH upraví zpět do optimálního pásma pro růst [46], [48]. V některých případech může i malé změna pH vést k úmrtí buněk a tudíž ke zničení kultivované biomasy. U NO_x bylo zjištěno, že většina druhů řas dokáže růst v podmínkách, kdy koncentrace NO_x v aeračním plynu dosahuje 150 ppmv. Často ale může být naopak žádaná nízká hodnota NO_x , protože je tímto způsobem možné ovlivnit kvalitu biomasy a kvantitu obsažených látek [41], [51]. SO_x může v důsledku vzniku sirných kyselin snížit hodnotu pH až k hodnotě 2,5. Pro takové případy je proto vhodné mít možnost řízení pH bioreaktoru, tj. v případě potřeby pH zvýšit a předejít tak úmrtí buněk. Ta je pro většinu řas smrtící. *Scenedesmus obliquus* je schopná vysokých přírůstků biomasy i při koncentraci SO_x v aeračním plynu 200 ppmv [41], [50]. Byly probrány také možnosti řas tolerovat a z odpadních plynů odstraňovat těžké kovy. Každý druh je schopný odstraňovat jiné množství těžkých kovů a některé druhy dokáží odstraňovat i rtuť. Pokud by bylo preferencí odstraňování těžkých kovů místo kultivace biomasy, bylo by možné použít vysušenou biomasu, která by mohla těchto kovů z odpadních plynů pohltit větší množství [53], [54].

V další části diplomové práce byl zpracován schématický návrh zařízení. Na obdobném typu zařízení potom byla prováděna experimentální část práce. Navržené schéma obsahuje navržené umístění měření a regulace, umístění senzorů teploty a tlaku, průtokoměru a analyzátoru spalín. Ve schématu je zapojen také kompresor, který byl třeba k udržení tlaku plynu před vstupem do bioreaktoru. V pravé části schématu je zobrazeno čerpadlo, které bylo využito k načerpání média do bioreaktoru. Pokud by byly v bioreaktoru kultivovány řasy, byla by tímto čerpadlem biomasa odčerpávána z bioreaktoru. Kvůli citlivosti buněk k poškození by bylo vhodné zvolit peristaltický typ čerpadla, který je k buňkám šetrný a nezpůsobí jim poškození. V této části bylo také navrženo schéma regulačního obvodu pro osvětlení bioreaktoru. K optimálnímu růstu biomasy je třeba zajistit buňkám světlo s dostatečnou intenzitou, aby její růst nebyl limitován nedostatkem světla. Důležitá je i vlnová délka světla. Tou lze ovlivňovat složení biomasy. Podle preferovaného produktu je tak volena vlnová délka světla. Je důležitá také frekvence světelného zdroje, která má také vliv na přírůstky biomasy [45], [56].

V experimentální části diplomové práce byly probrány možnosti sterilizace před zahájením kultivace. To je nezbytné pro zamezení kontaminace biomasy nežádoucími mikroorganismy. Byly měřeny změny vlastností a složení kultivačního média pro kultivaci řas v bioreaktoru vlivem aerace spaliny a sledována rozpustnost vybraných látek (dusičnanů, dusitanů, síranů, siřičitanů a uhličitánů) v kultivačním médiu [45].

- Hodnota pH se v čase postupně klesla na hodnotu 6,1. Pokles hodnoty byl důsledkem rozpuštění sledovaných látek. Vodivost média se v průběhu experimentu téměř nezměnila.
- Za dobu měření bylo dosaženo koncentrace dusičnanů v médiu přes 800 mg/l. Analyzátor spalín zaznamenal pokles koncentrace NO ze 120 mg/l na hodnotu okolo 40 mg/l.
- U dusitanů vzrostla za dobu měření koncentrace na 3,2 mg/l. Rozpustnost dusičnanů je možné zvýšit přidáním chelátu kovu do kultivačního média.
- Při měření síranů došlo k rychlému nárůstu koncentrace v prvních minutách měření a v následně se začaly hodnoty pohybovat okolo koncentrace 40 mg/l.
- Koncentrace siřičitanů byla velmi nízké v porovnání se sírany. Poslední zjištěná hodnota 30 min po zahájení experimentu byla 0,02 mg/l.
- Z naměřených údajů uhličitánů lze vyvodit, že se médium velmi rychle nasýtilo uhličitany a tato hodnota se už dále nezvyšovala.

Jak plyne z předložené diplomové práce, kultivace řas má rozsáhlé možnosti využití. Je jedním z možných metod fixace plynného CO₂ a může tedy sloužit jako pomocná metoda pro potlačení stále rozsáhlejších antropogenních vlivů. Představuje možnost, jak redukovat produkci emisí a transformovat je z odpadního produktu na hodnotné suroviny vzniklé kultivací. Stále je ale potřeba dalšího výzkumu v oblasti snížení energetické náročnosti kultivace a zpracování biomasy, extrakce dalších bioproduktů a snížení nákladů na provoz a pořízení kultivačních zařízení. Je třeba také dalšího výzkumu v oblasti modifikací existujících typů zařízení a kultivačních podmínek pro maximalizaci výnosnosti a ekonomické návratnosti.

8 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] SLONEK, Jaroslav. *Využití řas pro produkci biomasy a bioproduktů* [online]. Brno, 2019 [cit. 2021-5-2]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/116193>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav procesního inženýrství. Vedoucí práce Vladimír Brummer.
- [2] BENHELAL, Emad, Ezzatollah SHAMSAEI a Muhammad Imran RASHID. Challenges against CO₂ abatement strategies in cement industry: A review. *Journal of Environmental Sciences* [online]. 2021, **104**, 84-101 [cit. 2021-5-2]. ISSN 10010742. Dostupné z: doi:10.1016/j.jes.2020.11.020
- [3] VASSILEV, Stanislav V. a Christina G. VASSILEVA. Composition, properties and challenges of algae biomass for biofuel application: An overview. *Fuel* [online]. 2016, **181**, 1-33 [cit. 2021-5-11]. ISSN 00162361. Dostupné z: doi:10.1016/j.fuel.2016.04.106
- [4] EVROPSKÁ UNIE. NAŘÍZENÍ KOMISE (EU) č. 1275/2013. In: *Úřední věstník Evropské unie*. 2013. Dostupné také z: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/CS/TXT/PDF/?uri=CELEX:32013R1275&from=ES>
- [5] KONUR, Ozcan. *Handbook of Algal Science, Technology and Medicine*. Amsterdam: Elsevier, 2020. ISBN 978-0-12-818305-2.
- [6] *Všeobecná encyklopedie ve čtyřech svazcích*. Praha: Nakladatelský dům OP, 1996-. Encyklopedie Diderot. ISBN 80-858-4117-7.
- [7] Biomasa - definice a členění. *Tzb-info* [online]. Praha, 2009 [cit. 2021-5-2]. Dostupné z: <https://oze.tzb-info.cz/biomasa/5641-biomasa-definice-a-cleneni>
- [8] ČESKÁ REPUBLIKA. Vyhláška č. 415/2012 Sb.: Vyhláška o přípustné úrovni znečišťování a jejím zjišťování a o provedení některých dalších ustanovení zákona o ochraně ovzduší. In: . 2012, ročník 2012. Dostupné také z: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2012-415>
- [9] ČESKÁ REPUBLIKA. Zákon č. 242/2000 Sb.: Zákon o ekologickém zemědělství a o změně zákona č. 368/1992 Sb., o správních poplatcích, ve znění pozdějších předpisů. In: . ročník 2000. Dostupné také z: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2000-242#f2061714>
- [10] KODÍČEK, Milan. *Biochemické pojmy: výkladový slovník*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2004. ISBN 80-708-0551-X.
- [11] BIOREAKTORY. *OEM Automatic* [online]. Zdíby [cit. 2021-5-2]. Dostupné z: https://www.oemautomatic.cz/produkty/tlak-a-prutok/farmacie/bioreaktory-_-702562
- [12] SINGLETON, Paul a Diana SAINSBURY. *Dictionary of microbiology and molecular biology*. 3rd ed. Chichester: Wiley, 2001. ISBN 04-714-9064-4.
- [13] SMĚRNICE EVROPSKÉHO PARLAMENTU A RADY 2010/75/EU: SMĚRNICE EVROPSKÉHO PARLAMENTU A RADY 2010/75/EU ze dne 24. listopadu 2010 o průmyslových emisích (integrované prevenci a omezování znečištění). In: . ročník 2010. Dostupné také z: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/CS/TXT/?uri=CELEX:02010L0075-20110106>
- [14] REZA RAHIMPOU, Mohammad, Mohammad FARSI a Mohammad AMIN MAKAREM. *Advances in Carbon Capture - Methods, Technologies and*

- Applications* [online]. Elsevier, 2020 [cit. 2021-5-2]. ISBN 978-0-12-822758-9. Dostupné z: databáze Knovel
- [15] *Fakta o změně klimatu: VEŘEJNĚ DOSTUPNÉ INFOGRAFIKY A DATASETY* [online]. [cit. 2021-5-11]. Dostupné z: <https://faktaoklimatu.cz/>
- [16] Scripps CO2 Program: Mauna Loa Record - Color. *Scripps Institution of Oceanography at UC San Diego* [online]. San Diego, 2021 [cit. 2021-5-18]. Dostupné z: https://scrippsco2.ucsd.edu/graphics_gallery/mauna_loa_record/mauna_loa_record_color.html
- [17] SINGH, Har Mohan, Richa KOTHARI, Rakesh GUPTA a V.V. TYAGI. Bio-fixation of flue gas from thermal power plants with algal biomass: Overview and research perspectives. *Journal of Environmental Management* [online]. 2019, **245**, 519-539 [cit. 2021-5-2]. ISSN 03014797. Dostupné z: doi:10.1016/j.jenvman.2019.01.043
- [18] CHEN, Hsiao-Wei, Tsung-Shi YANG, Mao-Jing CHEN, et al. Application of power plant flue gas in a photobioreactor to grow *Spirulina* algae, and a bioactivity analysis of the algal water-soluble polysaccharides. *Bioresource Technology* [online]. 2012, **120**, 256-263 [cit. 2021-5-2]. ISSN 09608524. Dostupné z: doi:10.1016/j.biortech.2012.04.106
- [19] ZHAO, Bingtao a Yaxin SU. Process effect of microalgal-carbon dioxide fixation and biomass production: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [online]. 2014, **31**, 121-132 [cit. 2021-5-4]. ISSN 13640321. Dostupné z: doi:10.1016/j.rser.2013.11.054
- [20] ČHMÚ Brno: *Blog pracovníků Českého hydrometeorologického ústavu pobočky Brno* [online]. [cit. 2021-5-11]. Dostupné z: <https://chmibrno.org/blog/emise-co2-a-dalsich-sklenikovych-plynu/>
- [21] *Our World in Data: CO₂ and Greenhouse Gas Emissions* [online]. Our World in Data, 2020 [cit. 2021-5-11]. Dostupné z: <https://ourworldindata.org/co2-and-other-greenhouse-gas-emissions>
- [22] Nová data EU: Uhelná elektrárna Počerady vypustila loni více CO₂ než všechny nákladáky a autobusy. *Greenpeace* [online]. 8. dubna 2021 [cit. 2021-5-18]. Dostupné z: <https://www.greenpeace.org/czech/tiskova-zprava/13373/nova-data-eu-uhelna-elektrarna-pocerady-vypustila-loni-vice-co2-nez-vsechny-nakladaky-a-autobusy/>
- [23] CHATTOPADHYAY, Ramnarayan. *Green Tribology Green Surface Engineering and Global Warming* [online]. ASM International, 2014 [cit. 2021-5-2]. ISBN 978-1-68015-947-9. Dostupné z: databáze Knovel
- [24] BREEZE, Paul. *Power Generation Technologies* [online]. 3rd Edition. Elsevier, 2019 [cit. 2021-5-2]. ISBN 978-0-1281-8255-0. Dostupné z: databáze Knovel
- [25] *IAE: Shaping a secure and sustainable energy future for all* [online]. Paris: International Energy Agency, 2021 [cit. 2021-5-11]. Dostupné z: <https://www.iea.org/>
- [26] *World Coal Association* [online]. World Coal Association, 2020 [cit. 2021-5-18]. Dostupné z: <https://www.worldcoal.org/>
- [27] *DŮMAZAHRADE.CZ: JAKÁ JE VÝHŘEVNOST TUHÝCH PALIV* [online]. [cit. 2021-5-11]. Dostupné z: <https://www.dumazahrada.cz/stavba-rekonstrukce/penize-pravo/22475-jaka-je-vyhrevnost-tuhych-paliv/>

- [28] WINGAS: *Studie a ankety* [online]. [cit. 2021-5-11]. Dostupné z: <https://www.wingas.cz/knihovna-medii/studie.html>
- [29] *Ministerstvo životního prostředí* [online]. Praha: Ministerstvo životního prostředí, 2020 [cit. 2021-5-11]. Dostupné z: <https://www.mzp.cz/>
- [30] VÄHK, Janek. *The impact of Waste-to-Energy incineration on climate: Policy Briefing* [online]. September 2019 [cit. 2021-5-18]. Dostupné z: https://zerowasteurope.eu/wp-content/uploads/edd/2019/09/ZWE_Policy-briefing_The-impact-of-Waste-to-Energy-incineration-on-Climate.pdf
- [31] SPALOVNA ZEVO - AKTUÁLNÍ EMISE. *Pražské služby* [online]. 2019 [cit. 2021-5-18]. Dostupné z: <https://www.psas.cz/aktualni-emise-zevo>
- [32] NIDHEESH, P.V. a M. Suresh KUMAR. An overview of environmental sustainability in cement and steel production. *Journal of Cleaner Production* [online]. 2019, **231**, 856-871 [cit. 2021-5-2]. ISSN 09596526. Dostupné z: doi:10.1016/j.jclepro.2019.05.251
- [33] LUO, Zongwei, Rameshwar DUBEY, Angappa GUNASEKARAN, Stephen J. CHILDE, Thanos PAPADOPOULOS, Benjamin HAZEN a David ROUBAUD. Sustainable production framework for cement manufacturing firms: A behavioural perspective. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [online]. 2017, **78**, 495-502 [cit. 2021-5-2]. ISSN 13640321. Dostupné z: doi:10.1016/j.rser.2017.04.069
- [34] *Referenční dokument o nejlepších dostupných technikách: PRŮMYSLOVÁ ODVĚTVÍ VÝROBY CEMENTU, VÁPNA A OXIDU HOŘEČNATÉHO* [online]. květen 2010 [cit. 2021-5-18]. Dostupné z: https://www.mpo.cz/assets/cz/prumysl/prumysl-a-zivotni-prostredi/ippc-integrovana-prevence-a-omezovani-znecisteni/referencni-dokumenty-bref/2016/12/BREF-Cement-vapno_konecny.pdf
- [35] Výroba cementu: Jak se u nás vyrábí portlandský cement. *HeidelbergCement v České republice* [online]. [cit. 2021-5-4]. Dostupné z: <https://www.heidelbergcement.cz/cs/cement/vyroba>
- [36] *ROZHODNUTÍ: PROVÁDĚCÍ ROZHODNUTÍ KOMISE ze dne 26. března 2013, kterým se stanoví závěry o nejlepších dostupných technikách (BAT) podle směrnice Evropského parlamentu a Rady 2010/75/EU o průmyslových emisích pro výrobu cementu, vápna a oxidu hořečnatého*. In: . EVROPSKÁ KOMISE, 2013.
- [37] *Ocelářská Unie* [online]. 2018 [cit. 2021-5-4]. Dostupné z: <https://www.ocelarskaunie.cz/jak-se-vyrabi-a-zpracovava-ocel/>
- [38] PTÁČEK, Luděk. *Nauka o materiálu II*. 2. opr. a rozš. vyd. Brno: CERM, 2002. ISBN 80-720-4248-3.
- [39] NALLEY, Jakob O., Daniel R. O'DONNELL a Elena LITCHMAN. Temperature effects on growth rates and fatty acid content in freshwater algae and cyanobacteria. *Algal Research* [online]. 2018, **35**, 500-507 [cit. 2021-5-4]. ISSN 22119264. Dostupné z: doi:10.1016/j.algal.2018.09.018
- [40] JUNEJA, Ankita, Ruben CEBALLOS a Ganti MURTHY. Effects of Environmental Factors and Nutrient Availability on the Biochemical Composition of Algae for Biofuels Production: A Review. *Energies* [online]. 2013, **6**(9), 4607-4638 [cit. 2021-5-4]. ISSN 1996-1073. Dostupné z: doi:10.3390/en6094607
- [41] KUMAR, Kanhaiya, Chitralekha Nag DASGUPTA, Bikram NAYAK, Peter LINDBLAD a Debabrata DAS. Development of suitable photobioreactors for CO2

- sequestration addressing global warming using green algae and cyanobacteria. *Bioresource Technology* [online]. 2011, **102**(8), 4945-4953 [cit. 2021-5-4]. ISSN 09608524. Dostupné z: doi:10.1016/j.biortech.2011.01.054
- [42] SAKAI, N, Y SAKAMOTO, N KISHIMOTO, M CHIHARA a I KARUBE. Chlorella strains from hot springs tolerant to high temperature and high CO₂. *Energy Conversion and Management* [online]. 1995, **36**(6-9), 693-696 [cit. 2021-5-4]. ISSN 01968904. Dostupné z: doi:10.1016/0196-8904(95)00100-R
- [43] GONÇALVES, Ana L., Carla M. RODRIGUES, José C.M. PIRES a Manuel SIMÕES. The effect of increasing CO₂ concentrations on its capture, biomass production and wastewater bioremediation by microalgae and cyanobacteria. *Algal Research* [online]. 2016, **14**, 127-136 [cit. 2021-5-4]. ISSN 22119264. Dostupné z: doi:10.1016/j.algal.2016.01.008
- [44] VAN DEN HENDE, Sofie, Han VERVAEREN a Nico BOON. Flue gas compounds and microalgae: (Bio-)chemical interactions leading to biotechnological opportunities. *Biotechnology Advances* [online]. 2012, **30**(6), 1405-1424 [cit. 2021-5-2]. ISSN 07349750. Dostupné z: doi:10.1016/j.biotechadv.2012.02.015
- [45] BARSANTI, Laura a Paolo GUALTIERI. Algae: anatomy, biochemistry, and biotechnology [online]. 2nd ed. Boca Raton, Fla.: CRC Press, 2014 [cit. 2021-5-11]. ISBN 08-493-1467-4. Dostupné z: https://archive.org/details/Algae_Anatomy_Biochemistry_and_Biotechnology_2nd_Edition_By_Laura_Barsanti_Paolo/page/n3
- [46] PRASAD, M.N.V. *Bioremediation and Bioeconomy* [online]. Amsterdam: Elsevier, 2016 [cit. 2021-5-4]. ISBN 978-0-12802-872-8. Dostupné z: databáze Knovel
- [47] HOSSEINI, Majid. *Advances in Feedstock Conversion Technologies for Alternative Fuels and Bioproducts: New Technologies, Challenges, and Opportunities* [online]. Duxford: Elsevier, 2019 [cit. 2021-5-4]. ISBN 978-0-1281-7938-3. Dostupné z: databáze Knovel
- [48] WANG, Bei, Christopher Q. LAN a Mark HORSMAN. Closed photobioreactors for production of microalgal biomasses. *Biotechnology Advances* [online]. 2012, **30**(4), 904-912 [cit. 2021-5-11]. ISSN 07349750. Dostupné z: doi:10.1016/j.biotechadv.2012.01.019
- [49] PIRES, J.C.M., M.C.M. ALVIM-FERRAZ, F.G. MARTINS a M. SIMÕES. Carbon dioxide capture from flue gases using microalgae: Engineering aspects and biorefinery concept. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [online]. 2012, **16**(5), 3043-3053 [cit. 2021-5-4]. ISSN 13640321. Dostupné z: doi:10.1016/j.rser.2012.02.055
- [50] CHENG, Jun, Yanxia ZHU, Ze ZHANG a Weijuan YANG. Modification and improvement of microalgae strains for strengthening CO₂ fixation from coal-fired flue gas in power plants. *Bioresource Technology* [online]. 2019, **291** [cit. 2021-5-4]. ISSN 09608524. Dostupné z: doi:10.1016/j.biortech.2019.121850
- [51] QIE, Fengxiang, Junying ZHU, Junfeng RONG a Baoning ZONG. Biological removal of nitrogen oxides by microalgae, a promising strategy from nitrogen oxides to protein production. *Bioresource Technology* [online]. 2019, **292** [cit. 2021-5-11]. ISSN 09608524. Dostupné z: doi:10.1016/j.biortech.2019.122037
- [52] LI, Fang-Fang, Zhong-Hua YANG, Rong ZENG, Gai YANG, Xu CHANG, Jia-Bao YAN a Ya-Li HOU. *Microalgae Capture of CO₂ from Actual Flue Gas Discharged*

- from a Combustion Chamber* [online]. 2011, **50**(10), 6496-6502 [cit. 2021-5-11]. ISSN 0888-5885. Dostupné z: doi:10.1021/ie200040q
- [53] ZERAATKAR, Amin Keyvan, Hossein AHMADZADEH, Ahmad Farhad TALEBI, Navid R. MOHEIMANI a Mark P. MCHENRY. Potential use of algae for heavy metal bioremediation, a critical review. *Journal of Environmental Management* [online]. 2016, **181**, 817-831 [cit. 2021-5-11]. ISSN 03014797. Dostupné z: doi:10.1016/j.jenvman.2016.06.059
- [54] SURESH KUMAR, K., Hans-Uwe DAHMS, Eun-Ji WON, Jae-Seong LEE a Kyung-Hoon SHIN. Microalgae – A promising tool for heavy metal remediation. *Ecotoxicology and Environmental Safety* [online]. 2015, **113**, 329-352 [cit. 2021-5-11]. ISSN 01476513. Dostupné z: doi:10.1016/j.ecoenv.2014.12.019
- [55] NAPAN, Katerine, Lihong TENG, Jason C. QUINN a Byard D. WOOD. Impact of heavy metals from flue gas integration with microalgae production. *Algal Research* [online]. 2015, **8**, 83-88 [cit. 2021-5-11]. ISSN 22119264. Dostupné z: doi:10.1016/j.algal.2015.01.003
- [56] FLICKINGER, Michael C, ed. Encyclopedia of industrial biotechnology: bioprocess, bioseparation, and cell technology [online]. Hoboken, N.J.: Wiley, c2010 [cit. 2021-5-11]. ISBN 978-0-470-61004-6. Dostupné z: databáze Knovel
- [57] JUDD, Simon, Leo J.P. VAN DEN BROEKE, Mohamed SHURAIR, Yussuf KUTI a Hussein ZNAD. Algal remediation of CO₂ and nutrient discharges: A review. *Water Research* [online]. 2015, **87**, 356-366 [cit. 2021-5-11]. ISSN 00431354. Dostupné z: doi:10.1016/j.watres.2015.08.021
- [58] YANG, Shang-Tian. Bioprocessing for value-added products from renewable resources: new technologies and applications [online]. Boston: Elsevier, 2007 [cit. 2021-5-11]. ISBN 978-0-444-52114-9. Dostupné z: databáze Knovel
- [59] ABU-GHOSH, Said, Dror FIXLER, Zvy DUBINSKY a David ILUZ. Flashing light in microalgae biotechnology. *Bioresource Technology* [online]. 2016, **203**, 357-363 [cit. 2021-5-11]. ISSN 09608524. Dostupné z: doi:10.1016/j.biortech.2015.12.057
- [60] KHANRA, Saumyakanti, Madhumanti MONDAL, Gopinath HALDER, O.N. TIWARI, Kalyan GAYEN a Tridib Kumar BHOWMICK. Downstream processing of microalgae for pigments, protein and carbohydrate in industrial application: A review. *Food and Bioprocess Processing* [online]. 2018, **110**, 60-84 [cit. 2021-5-11]. ISSN 09603085. Dostupné z: doi:10.1016/j.fbp.2018.02.002
- [61] MÁŠA, Vítězslav. *Projektování a řízení procesů: KPJ*. Brno, 2021. Přednášky a cvičení. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství.
- [62] *Medium BG 11 – CVGZ, LAB, Drásov*. Drásov: Ústav výzkumu globální změny Akademie věd České republiky, 2020.
- [63] ČSN EN 26777 (757452): *Jakost vod. Stanovení dusitanů. Molekulární absorpční spektrofotometrická metoda (ISO 6777:1984)*. 1995.
- [64] WALSTAD, Diana L. *Ekologie rostlinného akvária: praktická příručka pro akvaristy ve světle odborných poznatků*. 2. vydání. [Bojkovice]: David Hofmann, 2017. ISBN 978-80-270-2396-7.
- [65] Uhelná komise navrhla ukončit využívání uhlí v roce 2038. *Ministerstvo průmyslu a obchodu* [online]. 2020, 4.12.2020 [cit. 2021-5-21]. Dostupné z:

<https://www.mpo.cz/cz/rozcestnik/pro-media/tiskove-zpravy/uhelna-komise-navrhla-ukoncit-vyuzivani-uhli-v-roce-2038--258311/>

9 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

Symbole využívající **latinská** písmena:

Symbol	Význam	Jednotka
A	absorbance	[–]
As	arsen	
c	koncentrace	$[mg \cdot m^{-3}]$
CaO	oxid vápenatý	
Cd	kadmium	
Co	kobalt	
CO	oxid uhelnatý	
CO ₂	oxid uhličitý	
CO _{2eq}	uhlíkový ekvivalent	
Cr	chrom	
Cu	měď	
ČR	Česká republika	
E	intenzita záření	$[\mu mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}]$
e	regulační odchylka	[lux]
EU	Evropská unie	
FGTS	běžné čistící systémy spalin	
H ₂ O	voda	
HCl	kyselina chlorovodíková	
HF	kyselina fluorovodíková	
Hg	rtuť	
IAE	Mezinárodní energetická agentura	
Mn	mangan	
NH ₃	amoniak	
Ni	nikl	
NO	oxid dusnatý	
NO ₂	oxid dusičitý	
N ₂ O ₃	oxid dusitý	
NO _x	oxidy dusíku	
PCDD/F	polychlorované dibenzodioxiny a furany	
P	tlak	[Pa]
p	poruchová veličina	[lux]
Pb	olovo	
S	plocha	[m ²]
Sb	antimon	
SO _x	oxidy síry	
SO ₂	oxid siřičitý	
SO ₃	oxid sírový	
t	čas	[s]
Tl	thallium	
TOC	celkový organický uhlík	
TZL	tuhé znečišťující látky	
u	žádaná veličina	[lux]

V	objem	$[m^3]$
V	vanad	
y	regulovaná veličina	$[lux]$
ZEVO	Zařízení pro energetické využití odpadu	
Zn	zinek	

Symbolsy využívající **řecká** písmena:

Symbol	Význam	Jednotka
Δ	rozdíl	$[-]$
λ	vlnová délka světla	$[nm]$
μ	specifická rychlost růstu	$[d^{-1}]$
ρ	hustota	$[kg \cdot m^{-3}]$

10 SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 Vývoj počtu publikovaných prací v oblasti řasových biotechnologií od 80. let [1].....	16
Obr. 2 Vývoj koncentrace CO ₂ v atmosféře od poloviny 20. století [57]	19
Obr. 3 Hlavní zdroje emisí CO ₂ v globálním měřítku [13].....	20
Obr. 4 Výčet významných světových producentů CO ₂ k roku 2018 [13].....	20
Obr. 5 Rozdělení zdrojů emisí v ČR v CO ₂ eq [37]	21
Obr. 6 Emise z pražského ZEVO zařízení v porovnání s emisními limity [61]	24
Obr. 7 Proces výroby cementu [23]	25
Obr. 8 Rychlost růstu řas v závislosti na teplotě [30]	28
Obr. 9 Současné metody odstraňování CO ₂ [14].....	29
Obr. 10 Přírůstky biomasy podle koncentrace CO ₂ v aeračním plynu (A – Chlorella vulgaris, B - Synechocystis salina) [27].....	30
Obr. 11 Přírůstky biomasy v závislosti na zvyšující se koncentraci těžkých kovů (1x v Tab. 16) [47]	36
Obr. 12 Schematické zobrazení principu vzdušnění spalinami experimentálního bioreaktoru [51]	39
Obr. 13 Typy pneumaticky míchaných bioreaktorů [52]	39
Obr. 14 Schématický náčrt experimentálního zařízení	40
Obr. 15 Světelné spektrum [53]	41
Obr. 16 Závislost průběhu fotosyntézy na intenzitě světla [53]	41
Obr. 17 Znázornění pohybu buňky v bioreaktoru [55]	42
Obr. 18 Absorbance kantaxantinu a β-karotenu a chlorofylu a dle vlnové délky zdroje světla [53].....	43
Obr. 19 Regulační obvod pro osvětlení bioreaktoru [64]	43
Obr. 20 Závislost hodnoty pH kultivačního média na čase.....	47
Obr. 21 Vývoj vodivosti kultivačního média v čase	48
Obr. 22 Kalibrace dusičnanů - Závislost absorbance na koncentraci NO ₃ -N.....	50
Obr. 23 Vývoj závislosti koncentrace dusičnanů v kultivačním médiu na čase.....	51
Obr. 24 Vývoj koncentrace NO v plynu v závislosti na čase.....	51
Obr. 25 Kalibrace dusitanů - Závislost absorbance na koncentraci NO ₂ -N.....	53
Obr. 26 Koncentrace dusitanů v kultivačním médiu	54
Obr. 27 Kalibrace sírany – Závislost absorbance na koncentraci Na ₂ SO ₄	56
Obr. 28 Koncentrace síranů v kultivačním médiu.....	57
Obr. 29 Vývoj koncentrace SO ₂ v aeračním plynu v čase	58
Obr. 30 Změna zabarvení obsahu titrační baňky	59
Obr. 31 Původní zabarvení roztoku I ₂	59
Obr. 32 Koncentrace siřičitanů v kultivačním médiu	61
Obr. 33 Změna barvy při titraci	62
Obr. 34 Závislost koncentrace CO na čase v aeračním plynu.....	63
Obr. 35 Závislost koncentrace CO ₂ na čase v aeračním plynu	64

11 SEZNAM TABULEK

Tab. 1 Emisní limity dle vyhlášky č. 415/2012 Sb. [6]	22
Tab. 2 Státy s největšími zásobami uhlí [18].....	23
Tab. 3 Emisní limity pro kontinuálně zjišťované látky ve spalovnách odpadů [6].....	23
Tab. 4 Emisní limity jednorázově zjišťovaných látek pro spalovny odpadu [6]	24
Tab. 5 Emise CO ₂ v závislosti na využitém typu paliva [19]	24
Tab. 6 Znečišťující látky uvolněné do atmosféry při výrobě cementu [19]	25
Tab. 7 Úrovně emisí při výrobě cementu spojené s dostupnými nejlepšími technikami [43] ..	26
Tab. 8 Množství polutantů z výroby oceli [19]	27
Tab. 9 Emisní limity pro spékací pásy aglomerace [6]	27
Tab. 10 Druhy řas, které vykazují toleranci k vysokým teplotám [29]	28
Tab. 11 Hmotnostní zastoupení uhlíku v buňkách řas [16]	29
Tab. 12 Maximální procentuální zastoupení CO ₂ v odpadním plynu [28], [29]	31
Tab. 13 Schopnost řas odstraňovat NO _x [45]	33
Tab. 14 Přírůstky biomasy řas dle přítomnosti uvedených látek ve spalinách [26], [49]	34
Tab. 15 Schopnost biomasy odstraňovat těžké kovy [46], [48]	35
Tab. 16 Původní koncentrace těžkých kovů v odpadním plynu (1x v Obr. 11) [47]	36
Tab. 17 Srovnání vlastností otevřených a uzavřených kultivačních systémů [50]	38
Tab. 18 Složení použitého kultivačního média (medium vhodné pro kultivaci řas) [63]	45
Tab. 19 Složení testovaného odpadního plynu	46
Tab. 20 Změny podmínek v průběhu měření	47
Tab. 21 Rozsah měření použitého analyzátoru spalin	48
Tab. 22 Hodnoty absorbance pro vzorky kalibrační řady dusičnanů	49
Tab. 23 Data z měření koncentrace dusičnanů.....	50
Tab. 24 Hodnoty absorbance pro vzorky kalibrační řady dusitanů	52
Tab. 25 Data z měření koncentrace dusitanů	54
Tab. 26 Hodnoty absorbance pro vzorky kalibrační řady síranů	55
Tab. 27 Data z měření koncentrace síranů.....	57
Tab. 28 Spotřeba roztoku thiosíranu sodného 1	59
Tab. 29 Spotřeba roztoku thiosíranu sodného 2	60
Tab. 30 Naměřené hodnoty spotřeby thiosíranu sodného a výsledné koncentrace siřičitanů	60
Tab. 31 Hodnoty objemů roztoku HCl pro stanovení koncentrace uhličitánů	62
Tab. 32 Vývoj hodnot spotřebovaného roztoku HCl v čase.....	63